ÜBER DIE CHELATBILDUNG MIT VIERZÄHNIGEN DI-HYDROXY- UND DI-AMINO-BENZOLSULFONAMIDO-ALKANEN

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Klaus A. Ramsteiner

aus

Basel

1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0054

ÜBER DIE CHELATBILDUNG MIT VIERZÄHNIGEN DI-HYDROXY- UND DI-AMINO-BENZOLSULFONAMIDO-ALKANEN

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Klaus A. Ramsteiner

aus

Basel

1967

Druck: PAUL JLLG Photo-Offsetdruck, Stuttgart

Genehmigt von der

Philosophisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S. Fallab und

PD Dr. Th. Kaden

Basel, den 24. Oktober 1967

Prof. Dr. H. Huber

Dekan

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Präparativer Teil	7
2.1	1,2-Di-(2-nitro-benzolsulfonamido)-äthan und Homologe	7
2.2	1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan und Homologe	7
2.3	1,2-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-äthan und Homologe	8
2.4	Festkörperkomplex von 1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan und Kupfersulfat	9
3.	Analytischer Teil	10
3.1	Zur Methode der Ermittlung von komplexen Partikeln in Lösung	10
3.2	Die potentiometrischen Messungen	11
3.3	pH-Titrationskurven	12
3.4.1	Computerprogramm zur mathematischen Auswertung der Titrationskurven	19
3.4.2	Das Blockdiagramm	2o
3.4.3	Im Quellenprogramm verwendete Eingabe-Bezeichungen	24
3.4.4	In den Unterprogrammen verwendete Symbole	25
3.4.5	Unterprogramme	26
3.5	Quantitative Auswertung	32
3.5.1	1,2-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-äthan	33
3.5.2	1,3-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-propan	34
3.5.3	1,4-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-butan	40
3.5.4	1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan	44
3.5.5	1,3-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-propan	45
3.5.6	1,4-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-butan	45
3.6	Absorptionsspektren	48
3.6.1	Das Spektrum im sichtbaren Bereich	48
3.6.2	Das Spektrum im UV-Bereich	49
3.6.3	Das IR-Spektrum des Festkörperkomplexes	50

4.	Diskussion und Zusammenfassung	54
4.1	Stabilität der Komplexe	55
4.2	Bindung über den Sulfonylsauerstoff oder den Amidstickstoff	57
4.3.1	Mittlerer 5-Ring (n = 2, Substanz IV)	58
4.3.2	Mittlerer 6-Ring (n = 3, Substanz V)	59
4.3.3	Mittlerer 7-Ring (n = 4, Substanz VI)	60
4.3.4	Mögliche Strukturen der Komplexe mit den Substanzen I - III	62
5.	Anhang	63
5.1	Quellenprogramm	63
5.2	Unterprogramme Trick 1 bis 7	67
6.	Literaturverzeichnis	71
7.	Curriculum vitae	72

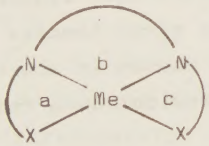
1. Einleitung

Die Protonen der Ligand-Gruppen eines Komplexbildners werden durch die komplexbildenden Metallionen acidifiziert. Aus den unter Zusatz von Metallionen a-ufgenommenen Neutralisationskurven geht deshalb hervor, wieviele basische Gruppen an der Komplexbildung beteiligt sind, und a-us der Stärke des Acidifizierungseffektes können Schlüsse auf die Stabilität des Komplexes gezogen werden.

Homologe Reihen von Komplexen potentiell 4-zähniger Liganden wurden in unserem Laboratorium von A. Zuberbühler (1), R. A. Griesser (2) und R. Bänninger (3) untersucht. Das Ziel dieser und auch unserer Arbeiten war es, 4-zähnige Liganden zu synthetisieren, die sta-bile 5- und 6-Chelatringe und möglicherweise noch grössere Ringe oder polynukleare Komplexe zu bilden vermögen.

Zweizähnige Diamine bilden mit Cu^{2+} in wässriger Lösung nur dann stabile Komplexe, wenn sich hierbei 5- und 6-Chelatringe ausbilden können. Die grösseren Ringe, die sich mit 1,4-Diaminobutan und den höheren Homologen bilden und als Festkörper isoliert werden können, hydrolysieren dagegen in Wasser sofort.

Mit Hilfe von vierzähnigen, symmetrischen Liganden, die zwei stabile äussere 5- oder 6-Chelatringe bilden, wurde nun versucht, grössere mittlere Ringe zu stabilisieren.



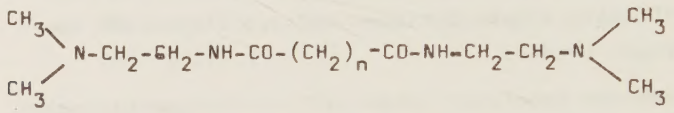
a,c = 5- oder 6-Chelatring
b = 5-Chelatring oder grösser

Die bisher untersuchten Ligandsysteme unterscheiden sich in der Anordnung der beiden mittelständigen Carbonamidgruppen. Von den vierzähnigen Derivaten der Diamide der aliphatischen Dicarbonsäuren bilden nur diejenigen der Oxalsäure und teilweise jene der Malonsäure stabile Komplexe. Bei den höheren Homologen wurden keine stabilen 1:1 Komplexe gefunden.

Oxalsäure-bis-(2-aminoäthylamid) bildet mit Kupfer binukleare Komplexe (2).

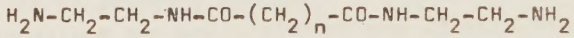
Aus den bisher untersuchten Reihen erwiesen sich folgende Verbindungen als Komplexbildner:

Oxalsäure-bis-(2-dimethylaminoäthylamid) und Homologe (1)



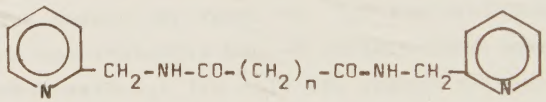
n = 0, 1

Oxalsäure-bis-(2-aminoäthylamid) und Homologe (2)



n = 0, 1, auch binukleare Komplexe.

Oxalsäure-bis-(2-picolylamid) und Homologe (2)



n = 0, 1

N,N'-Oxalyldiglycin und Homologe (3)

n = 1; n = 0 ergab im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen bei einem quantitativen Versuch ebenfalls einen Komplex mit schwach blauer Farbe. Auch nach längerem Stehen in stark basischer Lösung konnten wir keine Kupferhydroxidbildung feststellen.

Eine ausführliche Diskussion der sta bilen und der möglichen instabilen Zwischenprodukte der höheren Homologen gibt R. Griesser (2).

Sta bile 1:1 Komplexe mit grossen mittleren Chelatringen bilden hingegen Liganden, deren mittelständige Komponente aus einem aliphatischen, primären und unverzweigten Diamin besteht,

während die Carbonylgruppe ein Glied des äusseren Ringsystems ist.

Bisher wurden folgende Reihe untersucht:

N,N'-Diglycyläthylendiamin und Homologe (1)

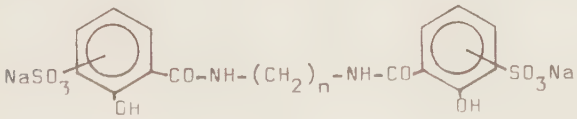
$$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_n\text{-}NH\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

n = 2 bis 7

Alle Liganden vermögen über den ganzen Titrierbereich nur 100 % Kupfer in Lösung zu halten; die Ausbildung binuklearer Komplexe ist nicht nachweisbar. Die Substanzen bilden Komplexe mit Stabilitätskonstanten der Grössenordnung von 10^{20} - 10^{25}. Zuberbühler (1) stellte dabei fest, dass der Kupferkomplex mit einem mittleren 6-Ring um 2,3 pK-Einheiten stabiler ist als der 5-Ring-Komplex. Der 7-Ringkomplex zeigt bis auf 0,1 log.-Einheiten dieselbe Stabilität wie der 5-Ringkomplex.

Eine ähnliche Reihe, ebenfalls ausgehend von Diaminen, synthetisierte R. Bänninger (3):

N,N'-Aethylen-bis-salicylamid und Homologe (3)

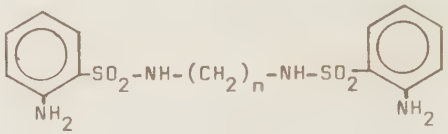


n = 2, 3 und 4

ohne jedoch die Dissoziationskonstanten der entsprechenden Komplexe zu bestimmen. Der Kupferkomplex mit n = 2 ist über den ganzen Titrierbereich stabil. Die Liganden mit den Propylen- und Butylen-Derivaten bilden grüne bis gelbgrüne Komplexe im pH-Bereich von ca. 6 - 8. Die Farbe verschwindet nach Zugabe von 3 Aequivalenten NaOH unter Ausfällung von Kupferhydroxid.

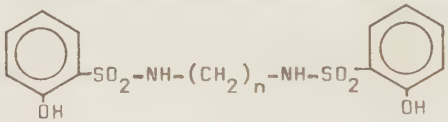
Im Unterschied zu den von R. Bänninger untersuchten Ligandsystemen führten wir an Stelle der Carbonamidgruppen die stärker acidifizierende Sulfonamidgruppe ein und untersuchten in der vorliegenden Arbeit die Komplexbildung mit Cu^{2+}.

1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan und Homologe (6)



n = 2, 3 und 4 (Substanzen I, II und III)

1,2-Di-(2-Hydroxy-benzolsulfonamido)-äthan und Homologe



n = 2, 3 und 4 (Substanzen IV, V und VI)

Durch die aromatischen Ringsysteme sind immer zwei Koordinationsstellen aus sterischen Gründen in tangierende Lage zum Metallion gezwungen. Die Koordinationsstellen -OH und $-NH_2$ müssen in o-Stellung zur Sulfonamidgruppe stehen. An jeder anderen Stelle des Benzolrings sind sie aus raumlichen Gründen nicht mehr zur Komplexbildung befähigt.

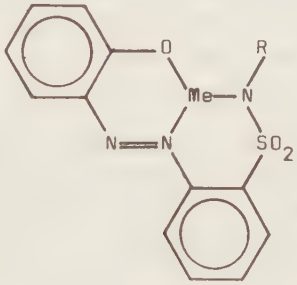
In der Literatur finden sich sozusagen keine Hinweise auf die Existenz von Metallkomplexen mit Sulfonamidgruppen als Koordinationsstellen (9). Die beschriebenen Sulfonamide wurden nach der Entdeckung der antibakteriellen Wirkung von Sulfanilamidderivaten meist nur im Hinblick auf ihre chemo-therapeutische Wirksamkeit untersucht.

In der Farbenchemie wurde die Sulfonamidgruppe eingeführt, um als nicht-ionogene, jedoch hydrophile Gruppe die färberische

Brauchbarkeit der Farbmolekeln zu erhöhen.

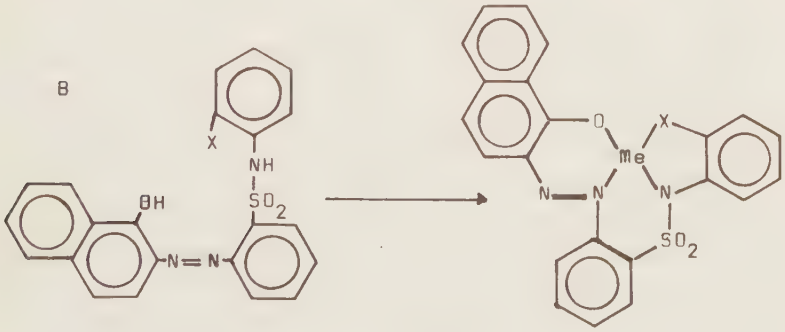
Schetty und Ackermann (4 - 8) begannen mit der Untersuchung der o-Oxy-o'-sulfamido-azo-Systeme, bei denen die Sulfonamido-Gruppe als komplexbildende Haftstelle agiert.

A



Bicyclische Komplexe des Typs A sind jedoch nicht beobachtet worden. Offenbar ist die Bindung zwischen dem Metallatom und dem Stickstoff der Sulfonamidgruppe zu labil, d.h. der Sulfonamid-Stickstoff scheint eine grössere Affinität zum Proton als zum Metallatom zu haben. Erst durch Einführen einer weiteren Koordinationsstelle in o-Stellung zum Amidstickstoff entstehen stabile tricyclische Komplexe (B).

B



X = OH, COOH

Es werden durch Komplexbildung 3 Protonen abgespalten. Durch Methylieren des Sulfonamidstickstoffatoms verliert der Ligand seine Stabilität, was beweist, dass das Sulfonamid-Proton bei der Komplexbildung abgespalten wird.

Wird die in o-Stellung zur Sulfonamid-Gruppe sitzende Koordinationsstelle durch eine m- oder p-ständige Gruppe ersetzt, so bildet sich ebenfalls kein Komplex.

Die Bedeutung des Sulfonamid-Protons für die Stabilität der Komplexe zeigt sich bei den Neutralisationskurven in Gegenwart äquimolekularer Mengen Kupfersulfat. Die Kurve des Liganden verläuft gegenüber der Kurve des Liganden mit einem methylierten Sulfonamidstickstoffatom bei viel tieferen pH-Werten (4).

Bei der Beschreibung unserer praktischen Arbeit werden wir uns hauptsächlich den Substanzen IV bis VI zuwenden. Die Ergebnisse der Substanzen I bis III werden wir nur kurz erwähnen.

2. Präparativer Teil

2.1 1,2-Di-(2-nitro-benzolsulfonamido)-äthan und Homologe

10 gr. (0,045 Mol) o-Nitrobenzolsulfochlorid (10, 11) werden in 50 ml Benzol am Rückfluss erwärmt. Eine Suspension von 2,8 ml (0,045 Mol) Aethylendiamin in 150 ml Benzol wird während ca. einer Stunde in die kochende Lösung des Sulfochlorides getropft. Das Losungsmittel wird nach beendeter Reaktion am Vakuum entfernt. Durch Extraktion mit Essigester wird das Sulfonamid vom unlöslichen, kristallinen Aminhydrochlorid getrennt. Die Essigesterlösung wird mit Petroläther versetzt bis zum Beginn der Kristallisation und einige Zeit stehen gelassen. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester und Petroläther erhielten wir 1,2-Di-(2-nitro-benzolsulfonamido)äthan mit gelbgefärbten Kristallen. Ausbeute 88 % der Theorie, Smp. 158 - 160°.

$C_{14}H_{14}O_8N_4S_2$

Ber.	C 39,07%	H	3,28%	N	13,02%	S	14,90%
Gef.	" 39,17%	"	3,27%	"	12,86%	"	14,94%

2.2 1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan und Homologe (12)

10 gr. 1,2-(2-nitro-benzolsulfonamido)äthan (0,025 Mol) in 100 ml Aethanol werden mit 5 ml 95-proz. Hydrazinhydrat (0,1 Mol) und ca. 10 mg Raney-Nickel während 6 Std. am Rückfluss gekocht. Nach 2 und 4 Std. nochmals Katalysator zufügen, um das überschüssige Hydrazin zu entfernen. Die zu Beginn gelbe Lösung wird bei der Reduktion der Nitrogruppe farblos. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird die alkoholische Lösung auf ca. 20 ml eingeengt und in ca. 2 lt. warmes Wasser gegossen. Nach 24 stündigem Stehen im Kühlschrank wird das in reinen Nadeln auskristallisierte 1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan abfiltriert. Ausbeute 95 %.
Die vom 1,3-Diaminopropan und vom 1,4-Diaminobutan abgelei-

teten Homologen wurden entsprechend der 1,2-Diaminoäthan Verbindung hergestellt.

Substanz:	I	1,2-Diamonoäthan	Smp. 164 - 65°
	II	1,3-Diaminopropan	" 110 - 11°
	III	1,4-Diaminobutan	" 128 - 30°

Substanz I

$C_{14}H_{18}O_4N_4S_2$	Ber.	C 45,39%	H	4,90%	N	15,12%	S	17,31%
	Gef.	" 45,29%	"	4,95%	"	14,92%	"	17,57%

Substanz II

$C_{15}H_{20}O_4N_4S_2$	Ber.	C 46,86%	H	5,24%	N	14,57%
	Gef.	" 46,86%	"	5,20%	"	14,50%

Substanz III

$C_{16}H_{22}O_4N_4S_2$	Ber.	C 48,22%	H	5,56%	N	14,06%
	Gef.	" 48,15%	"	5,63%	"	13,98%

2.3 1,2-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-äthan und Homologe

Eine Suspension des Amins in 50 % Schwefelsäure wird bei 0° C diazotiert mit $NaNO_2$ bis Kaliumjodid-Starkepapier überschüssiges Nitrit anzeigt. Die kalte, jetzt klare Lösung wir in einem auf 160° vorgeheizten Oelbad am Rückfluss gekocht. Nach 10 - 15 Min. ist die Stickstoffentwicklung beendet. Die heisse Lösung wir abgekühlt und in der Kälte einige Zeit stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wir aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute 53 % der Theorie beim 1,2-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-äthan.

Substanz:	IV	1,2-Diaminoäthan	Smp. 142 - 44°
	V	1,3-Diaminopropan	" 95 - 97°
	VI	1,4-Diaminobutan	" 127 - 29°

Substanz IV

$C_{14}H_{16}O_6N_2S_2$	Ber.	C 45,15%	H	4,33%	N	7,52%
	Gef.	" 45,20%	"	4,41%	"	7,58%

Substanz V

$C_{15}H_{18}O_6N_2S_2$	Ber.	C 46,62%	H	4,70%	N	7,25%
	Gef.	" 46,48%	"	4,75%	"	6,96%

Substanz VI

$C_{16}H_{20}O_6N_2S_2$	Ber.	C 47,99%	H	5,03%	N	7,00%
	Gef.	" 48,28%	"	5,13%	"	7,02%

2.4 Festkörperkomplex von 1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan mit Kupfersulfat

369 mg Ligand I werden im 100 ml 1 N NaOH gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 250 mg $CuSO_4 \cdot 7\ H_2O$ versetzt. Die klare, dunkelgrüne Lösung des Komplexes wird mit 1 N HCl titriert bis ca. pH 7,5. Der neutrale Kupferkomplex fällt als amorpher, grüner Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen.

$C_{14}H_{16}O_4N_4S_2Cu$	Ber.	C 38,93%	H	3,73%	N	12,97%
	Gef.	" 38,70%	"	3,70%	"	12,81%

3. Analytischer Teil

3.1 Zur Methode der Ermittlung von komplexen Partikeln in Lösung

Zur Berechnung von Komplexbildungskonstenaten aus Daten, die wir durch potentiometrische Messungen erhalten, wurden verschiedene Verfahren entwickelt.

Bei der Methode nach Bjerrum (13, 14), sowie derjenigen nach Leden (15) ist die Voraussetzung, dass in den betrachteten Systemen nur mononukleare Komplextypen auftreten.

Leden's Methode ist nur aus Systeme anwendbar, bei denen wir [M], die Konzentration der freien Metallionen experimentell messen können. Die physikalische Bedeutung der Berechnung ist nicht ohne weiteres übersehbar.

Bjerrum's Methode ist in allen Fällen anwendbar, in denen wir die Messgrössen [M], die Konzentration des freien Metallions, [A], die Konzentration des freien, nicht komplexgebundenen Liganden, oder die Konzentration eines bestimmten Komplexpartikels $[MA_i]$ bestimmen können. Aus der graphischen Darstellung der Bildungsfunktion ersieht man sofort die Anzahl der insgesamt vorliegenden Komplextypen. Sullivan und Hindman (16) geben einen kritischen Vergleich der beiden Methoden.

Schwarzenbach (17) verwendet die pH-Titrationskurven um aus deren Verlauf die Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe abzuleiten. Eine Voraussetzung für die Anwendung des Schwarzenbach'schen Verfahrens ist jedoch die Bestimmung der pK-Werte der freien Ligandmoleküle. Das der Auswertung zugängliche Puffergebiet liegt zwischen pH 3 und pH 11.

Die direkte Analyse der Neutralisationskurven verwenden auch wir in der vorliegenden Arbeit. Sie ermoglicht eine genaue mathematische Auswertung, ohne graphische Näherungen, wie wir sie bei den Methoden von Bjerrum und Leden anwenden müssen.

3.2 Die potentiometrischen Messungen

Sämtliche Messungen wurden mit einem Potentiographen E 336 und einer kombinierten Glaselektrode UX der Firma Methrom AG in Herisau durchgeführt.

Die Temperatur betrug 24 ± 1 °C und wurde mit einem Thermostaten konstant gehalten. Das deionisierte Wasser befreiten wir vor Gebrauch durch Kochen und Spülen mit 99,9 % Stickstoff von CO_2 und Sauerstoff.

Als Reagentien für die Messungen verwendeten wir:
0,1 N NaOH Titrisol (Merck), zur Standardisierung diente Kaliumhydrogenphtalat (Merck p.a.)
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (Merck p.a.)
KCl (Merck p.a.) als Neutralsalz zur Einstellung der konstanten Ionenstärke von 0,1 bei den Messungen der Substanzen IV bis VI.
NaCl (Merck p.a.) und
$HClO_4$ (Merck p.a.) 60 % (d = 1,67 = 10 N), als Neutralsalz bei den Messungen der Substanzen I bis III.
Die Liganden I bis III wurden in 5 ml Perchlorsäure gelöst und mit 0,1 N NaCl-Lösung auf 500 ml verdünnt, so dass wir eine konstante Ionenstärke von 0,1 erhielten.
Die Liganden IV bis VI sind in warmen Wasser mit gelber Farbe löslich.

Stammlösungen der Substanzen I bis III: 4.10^{-4} M

ml Ligand	ml $CuSO_4$ 5.10^{-4} m	ml H_2O	Total-volumen	% Metall-gehalt
25	--	25	50	--
25	5	20	50	25
25	10	15	50	50
25	15	10	50	75
25	20	5	50	100
25	25	--	50	125

Stammlösungen der Substanzen IV bis VI: $2{,}5.10^{-3}$ M

ml Ligand	ml $CuSO_4$ $6{,}25.10^{-4}$	ml KCl	ml H_2O	Total-volumen	% Metall-gehalt
5	--	25	25	50	0
5	5	25	20	50	25
5	10	25	15	50	50
5	15	25	10	50	75
5	20	25	5	50	100
5	25	25	--	50	125

3.3 pH-Titrationskurven

Alle unsere Liganden besitzen vier koordinationsfähige Gruppierungen. Die Figuren 1 bis 3 zeigen die Tirationskurven der Substanzen I bis III mit wechselndem Zusatz an $CuSO_4$.

Das erste Puffergebiet, verursacht durch die Abspaltung der beiden Aniliniumprotonen des freien Liganden, zwischen pH 3 und pH 4, liegt an der unteren Grenze des auswertbaren Bereiches. Es wird durch den Zusatz von Kupferionen nicht verschoben und wurde daher auch nicht mathematisch ausgewertet.

Die pK-Werte der Sulfonamidprotonen der freien Liganden sind so stark erhöht, dass sie in verdünnten Lösungen nicht mehr bestimmt werden können. Vergleichsweise seien einige bekannte pK-Werte von Sulfonamidprotonen in wässriger Lösung angegeben (18):

Benzolsulfonamid	10.10
N-Methyl-Benzolsulfonamid	11.43
p-Amino-N-Methyl-Benzolsulfonamid	10,25

Bei den Substanzen I bis II können wir daher keine Dissoziationskonstanten der freien Liganden bestimmen.

Das zweite, durch Komplexbildung entstandene Puffergebiet, von pH 5 bis pH 7 können wir der acidifizierenden Wirkung der Metallionen auf die Sulfonamidprotonen zuschreiben.

Bei den freien Liganden der Substanzen IV bis VI können wir nur die pK-Werte der Phenolgruppen bestimmen.

Aus den Neutralisationskurven, Figuren 4 bis 6, geht hervor, dass vier basische Gruppen an der Komplexbildung beteiligt sind. Alle Protonen werden in einem einzigen, überlappenden Puffergebiet abgespalten. Eine Zuordnung der einzelnen Protonenschritte zu einer bestimmten Koordinationsstelle des Liganden ist nicht mit Bestimmtheit möglich.

Die Komplexe mit vierfach deprotonierten Liganden müssen mononuklear sein, da keine der Substanzen mehr als 100 % Kupfer zu binden vermag.

Die aufeinanderfolgenden Komplexdissoziationskonstanten nehmen in der Regel mit steigendem pH-Wert ab, so dass wir schreiben können:

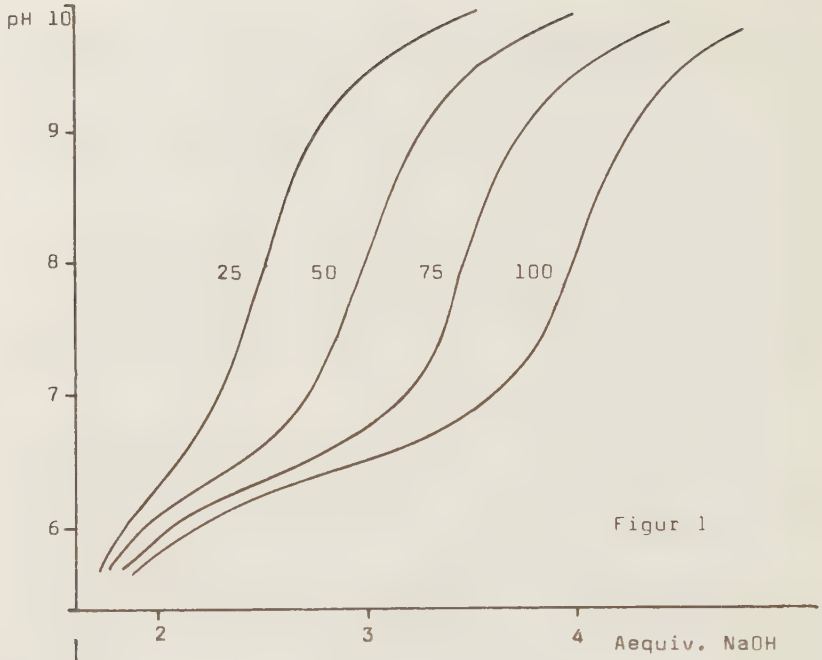
$$K_{H_3ML} > K_{H_2ML} > K_{HML} > K_{ML}.$$

Sind die Grössenunterschiede der Konstanten genügend gross, so verläuft die Neutralisationskurve in Stufen, in dem sich ein Puffergebiet an das andere reiht. Bei flachen Puffergebieten beobachtet man oft die Eigentümlichkeit, dass die obige Beziehung nicht gilt. Eine nachfolgende Konstante ist grösser als die vorhergehende

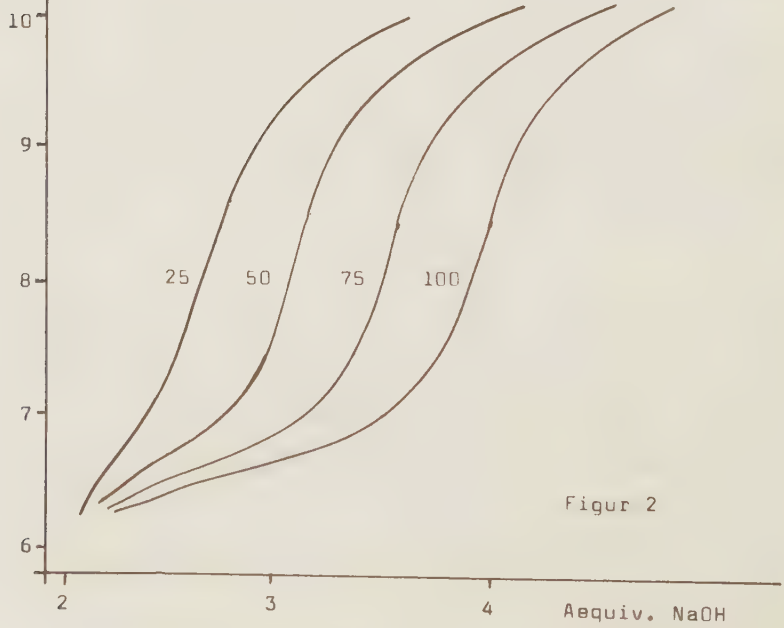
$$K_{H_{i-1}ML} > K_{H_iML}.$$

Dies bedeutet, dass die Partikel H_iML die grössere Tendenz hat ein Proton abzuspalten als die Partikel $H_{i-1}ML$. In den meisten Fällen ist dann die Konzentration der Partikel H_iML und die entsprechende Konstante vernachlässigbar klein.

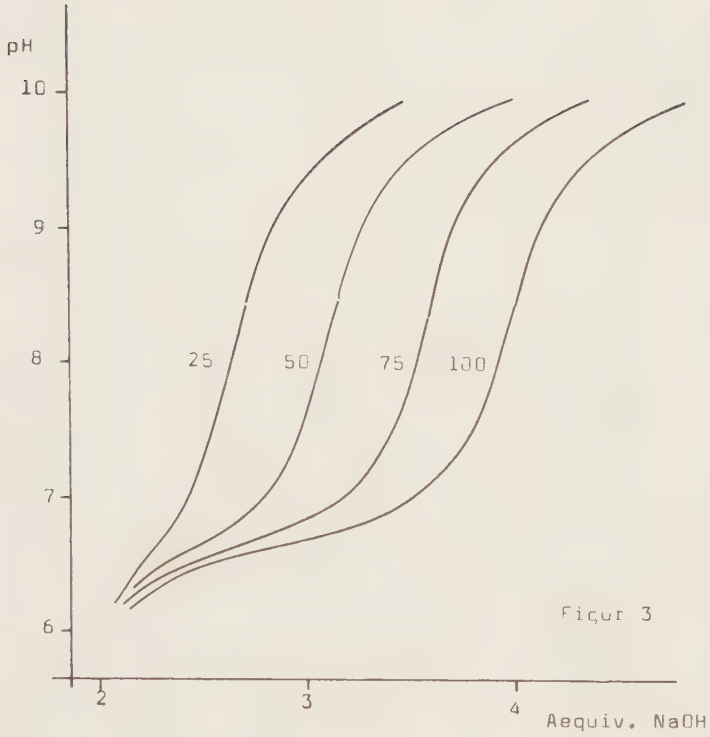
Schwarzenbach (17) gibt eine maximale Steigung an für solch flache Puffergebiete. Durch die Bestimmung der pH-Differenz pro zugesetztes Aequivalent Base, erhält Schwarzenbach die Werte:



Figur 1



Figur 2

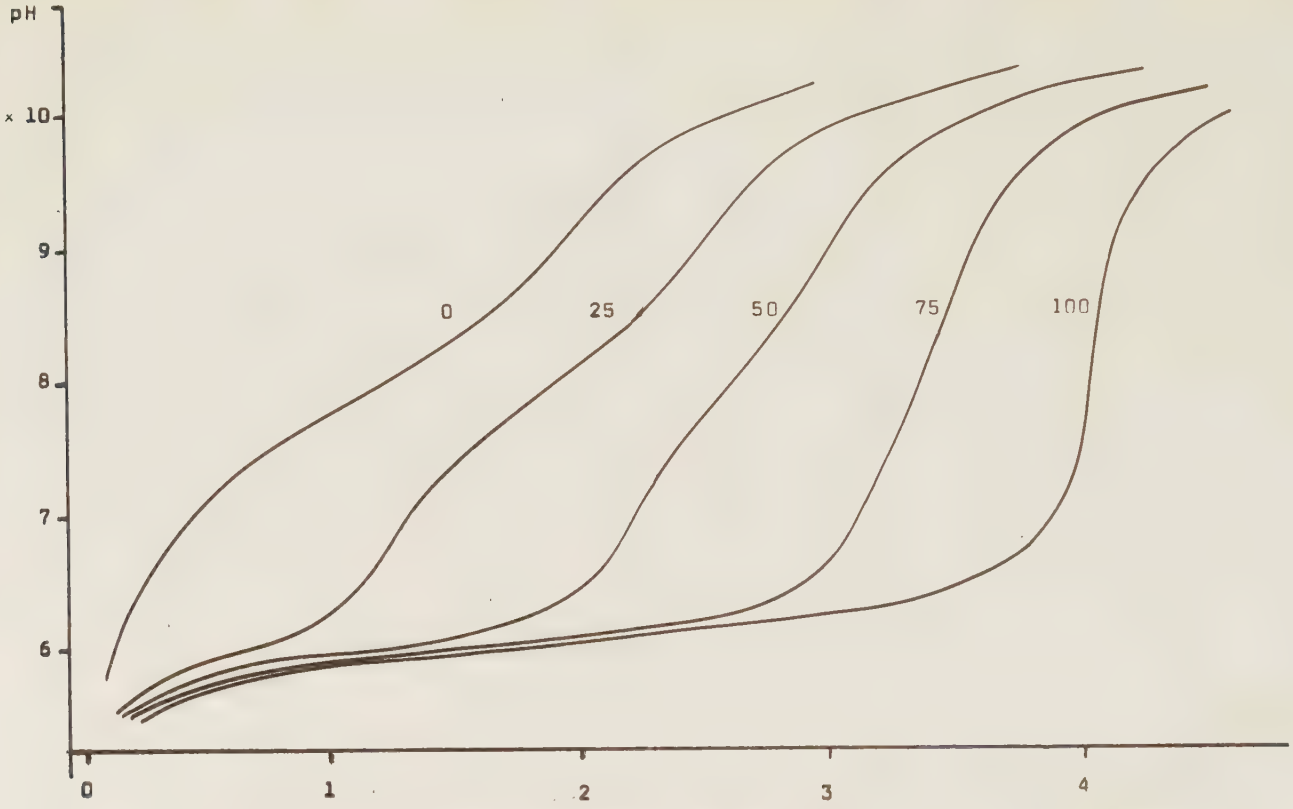


Figur 3

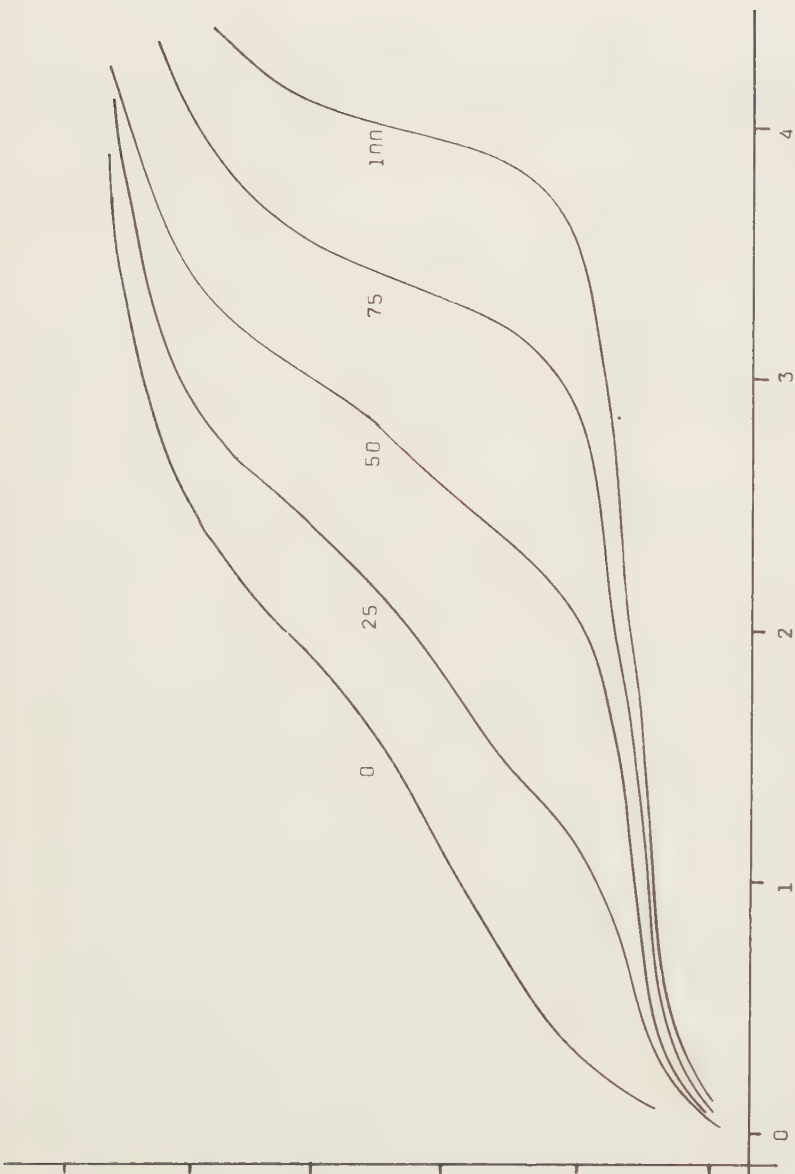
Figur 1:
1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan (I),25, 50, 75 und 100 % $CuSO_4$/Ligand

Figur 2:
1,3-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-propan (II), 25,50, 75 und 100 % $CuSO_4$/Ligand

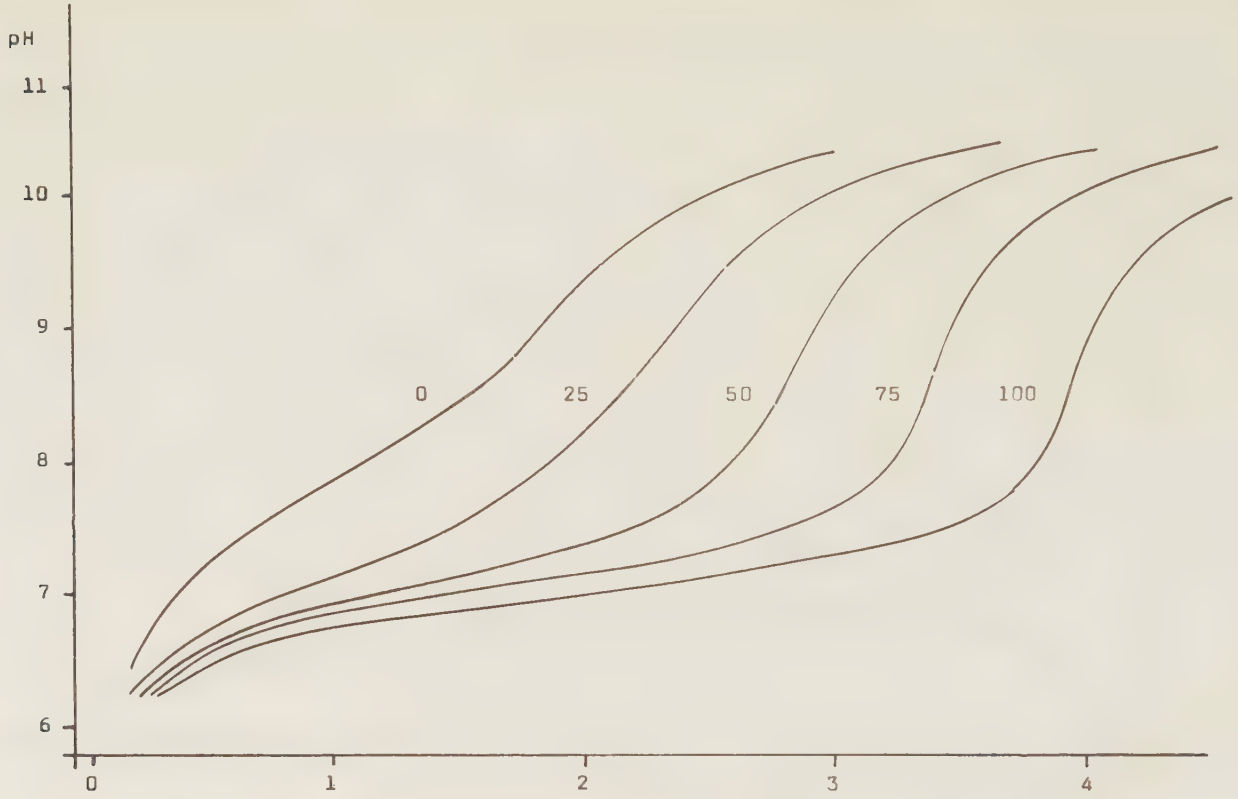
Figur 3:
1,4-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-butan (III), 25,50, 75 und 100 % $CuSO_4$/Ligand



Figur 4: 1,2-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-äthan (IV)



Figur 5: 1,3-Di-(2-hydroxo-benzolsulfonamido)-propan (V)



Figur 6: 1,4-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-butan (VI)

2 Protonen in einem Schritt: 0,477

3 Protonen in einem Schritt: 0,233

Bei der Anwendung dieser Werte dürfen wir bei den Substanzen IV bis VI die Abspaltung von 2 Protonen oder 3 Protonen in einem Schritt erwarten.

3.4.1 Computerprogramm zur mathematischen Auswertung der Titrationskurven

Die Grundlage des verwendeten Quellenprogramms wurde von Th.Kaden und R. Griesser (2) übernommen, wobei die Ein- und Ausgabe-Befehle des übernommenen Programms VARIAT wesentlich verändert und automatisiert wurden.

Das Programm ist in FORTRAN IID geschrieben. Die Ausführung erfolgte auf der IBM 1620 des Rechenzentrums der Universität Basel (19).

Ausgehend von pH-Titrationskurven wird mit geschätzten Konstanten die Kurve des Basenverbrauchs in Millilitern als Funktion des pH-Wertes für den betreffenden Kurvenpunkt und der geschätzten Konstanten berechnet.

$$OH = f\ (pH,\ K_{D1} \ldots K_{Dn}, K_1 \ldots K_n)$$

Die berechnete Titrationskurve wird anschliessend mit der experimentellen Kurve verglichen.

$$DELTA = OH_{gemessen} - OH_{berechnet}$$

Die Konstanten werden so lange variiert, bis die Quadratsumme (QC) der Abweichungen (DELTA) minimal wird

$$QC = \sum (DELTA)^2$$

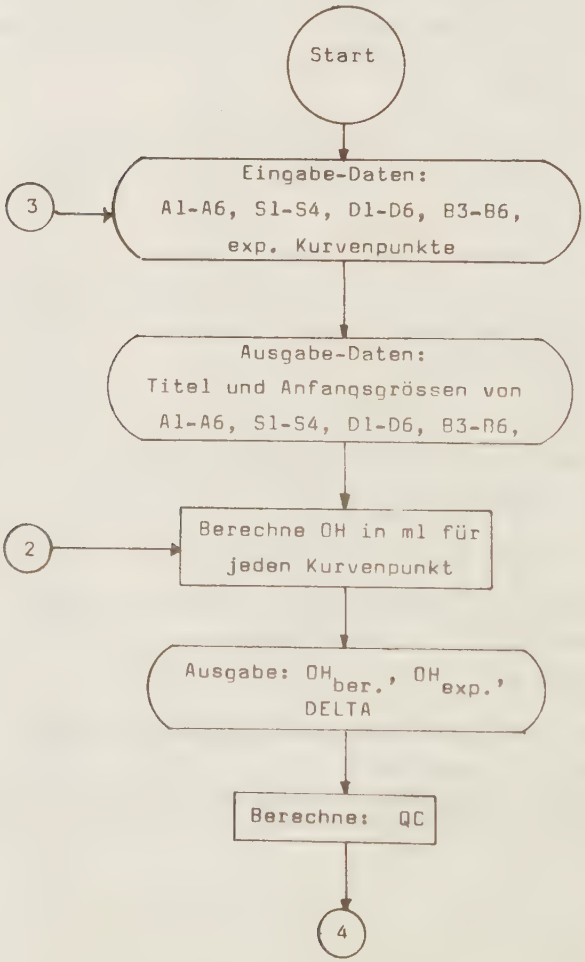
Aus den Endquadratsummen aller Kurvenpunkte wurde auch eine Standardabweichung (ST) berechnet.

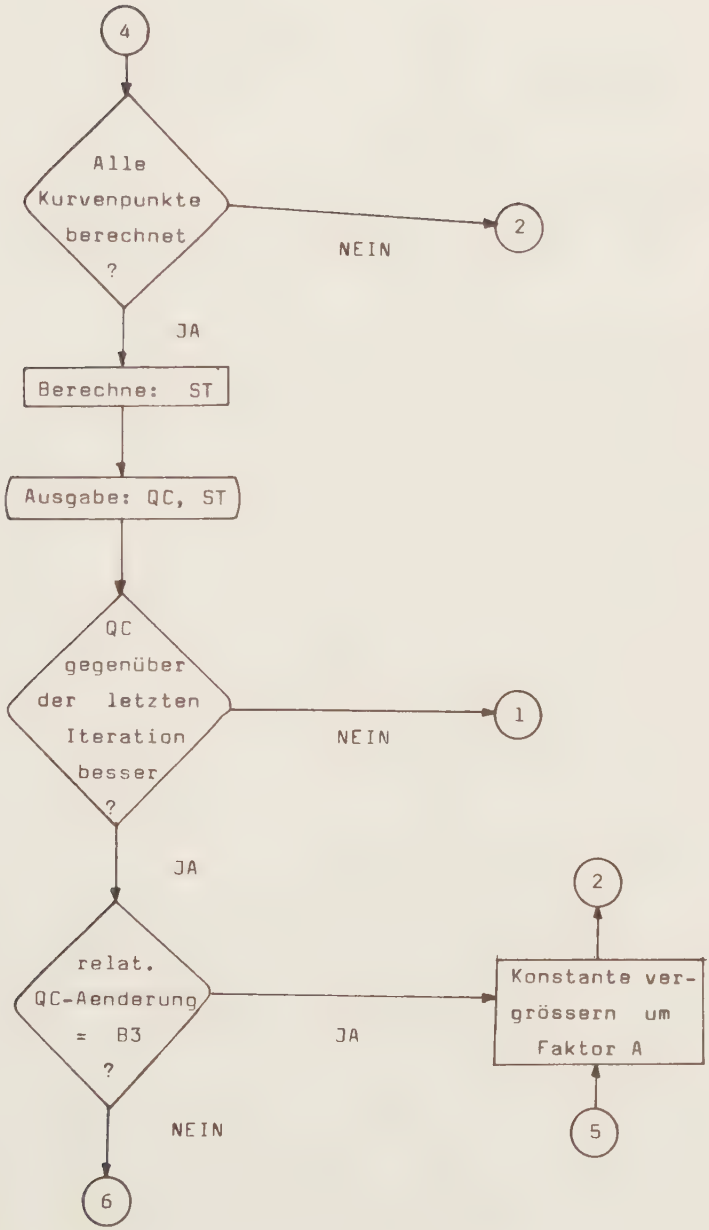
$$ST = \sqrt{QC\ /\ (\text{Zahl der Kurvenpunkte} - 1)}$$ in ml Base

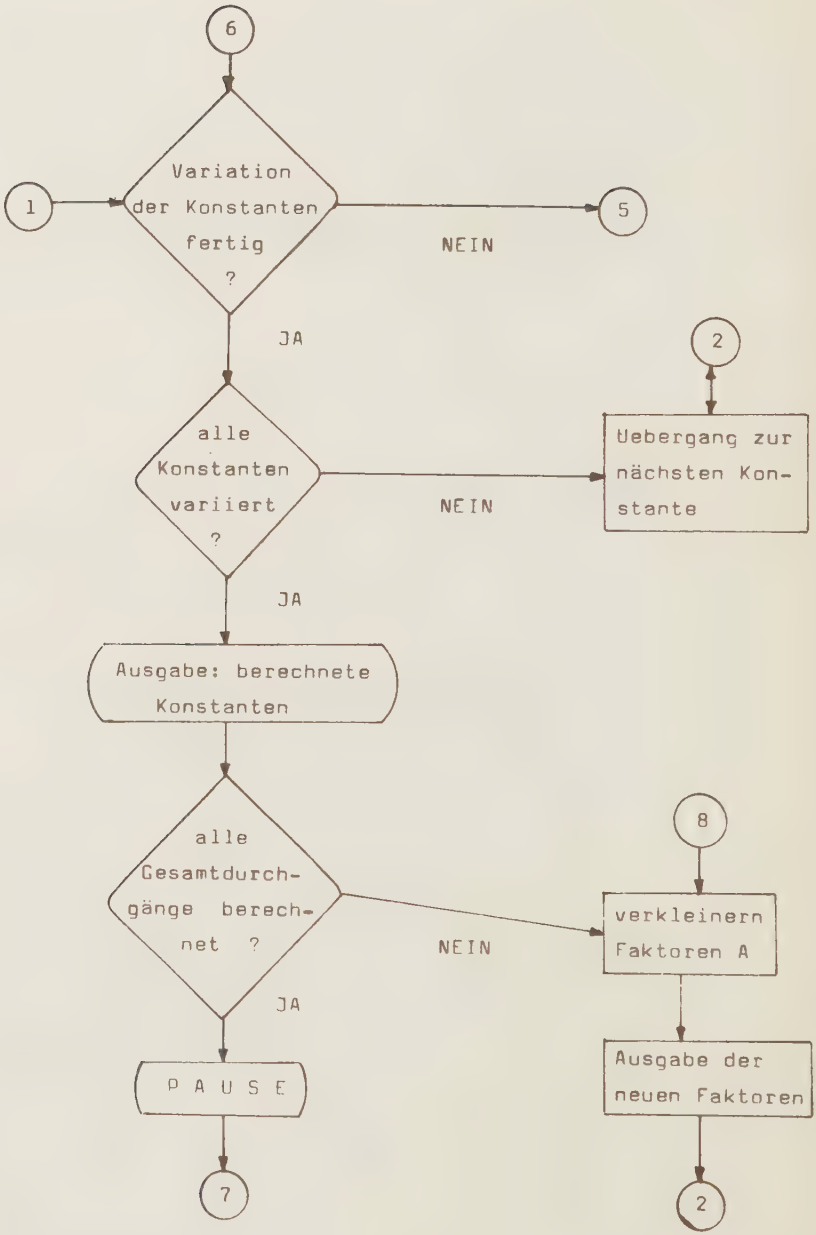
3.4.2 Das Blockdiagramm

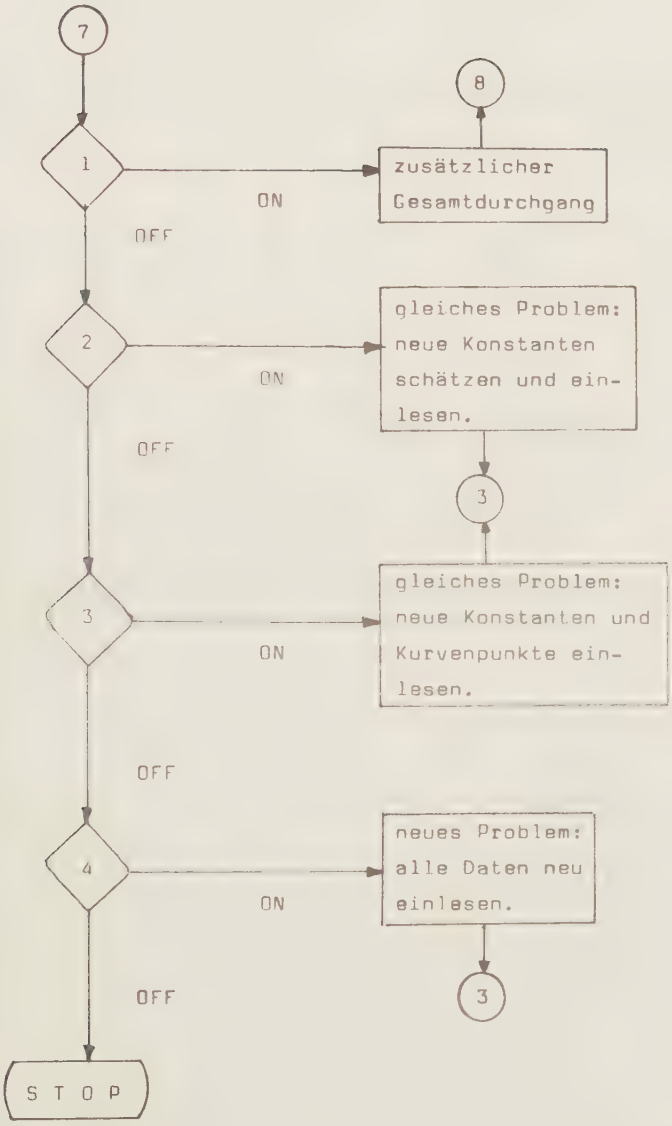
Das Blockdiagramm vermittelt einen Ueberblick über die Reihenfolge der vom Computer im Quellenprogramm auszuführenden Arbeitsschritte. Das Quellenprogramm (siehe Anhang) bleibt für die Auswertung aller Probleme unverändert.

Die Unterprogramme, im Quellenprogramm mit den Namen Trick 1 bis 7 gespeichert, enthalten die mathematischen Berechnungen des Basenverbrauchs.




4
Alle Kurvenpunkte berechnet ?
NEIN
2
JA
Berechne: ST
Ausgabe: QC, ST
QC gegenüber der letzten Iteration besser ?
NEIN
1
JA
relat. QC-Aenderung = B3 ?
JA
2
Konstante vergrössern um Faktor A
5
NEIN
6


6
1
Variation der Konstanten fertig ?
5
NEIN
JA
2
alle Konstanten variiert ?
Uebergang zur nächsten Konstante
NEIN
JA
Ausgabe: berechnete Konstanten
8
alle Gesamtdurchgänge berechnet ?
verkleinern Faktoren A
NEIN
JA
Ausgabe der neuen Faktoren
P A U S E
7
2


7
8
1
ON
zusätzlicher Gesamtdurchgang
OFF
2
gleiches Problem: neue Konstanten schätzen und einlesen.
ON
OFF
3
3
gleiches Problem: neue Konstanten und Kurvenpunkte einlesen.
ON
OFF
4
neues Problem: alle Daten neu einlesen.
ON
3
OFF
STOP

Die Ausgabe der berechneten Daten wird durch Stellen der Schalter auf ON im Programmteil vor der Pause noch zusätzlich gesteuert. Bei Stellung OFF aller schalter erfolgt die Datenausgabe automatisch bei der ersten und bei der besten Iteration (QC durchläuft ein relatives Minimum) bzw. bei der letzten Iteration (M 1) jeder Konstante.

SWITCH 1 ON: pH, $OH_{exp.}$, $OH_{ber.}$ und die DELTA-Werte werden für jeden Kurvenpunkt bei jeder Iteration ausschrieben.

SWITCH 2 ON: Verteilungskurve: Konzentrationen jedes berücksichtigten Komplexpartikels wird für jeden Kurvenpunkt ausgeschrieben.

SWITCH 3 ON: Nach jeder Iteration werden die Quadratsummen QC und die Standardabweichungen ST ausgegeben.

3.4.3 Im Quellenprogramm verwendete Eingabe-Bezeichnungen

A1 - A6 Erste geschätzte bzw. bisher ermittelte Konstanten, mit denen wir die Rechnung beginnen.

S1 - S4 Berechnete Dissoziationskonstanten der freien Liganden.

D1 - D6 Anfangsfaktoren, mit denen die entsprechenden Konstanten zu Beginn der Rechnung variiert werden.

M 1 Anzahl der Iterationen die pro Konstante höchstens durchgeführt werden sollen.

B 3 Grenzwert für die relative Aenderung der Quadratsumme. Wenn die relative Aenderung von QC

$$QC_{M-1} - QC_{M} \leq B3$$

(M = Nummer der Iteration)

kleiner als B3 ist, wird die Variation abgebrochen und die nächste Konstante berechnet. B3 war in den meisten Fällen 10^{-3}.

B 4 Aequivalenzpunkt in ml Base

B 5 Konzentration des Liganden

B 6 Metallkonzentration

IA Anzahl der zu berechnenden Kurvenpunkte

KA Nummer des zur Berechnung verwendeten Unterprogramms.

SU Säureüberschuss. Bei allen Titrationen haben wir der Ligandlösung einen kleinen Säureüberschuss zugesetzt. Mit dem Korrekturfaktor SU wurd nun bei jedem Kurvenpunkt die für die Neutralisation verbrachte Base abgezogen.

ZK Nullpunktkorrektur. Dieser Faktor wurde bei keiner der Berechnungen verwendet. Mit ZK ist es möglich einen eventuellen pH-Eichfehler des Potentiographen zu korrigieren.

LMAX Maximale Anzahl der Durchgänge mit jeweilen verkleinerten Variationsfaktoren A1 - A6.

3.4.4 In den Unterprogrammen [illegible]

Es sind dies die Abkürzungen für experimentell bestimmte oder zu berechnende Werte. In der runden Klammer sind die nur für FORTRAN geltenden Begriffe.

H, (HA) Wasserstoffionenaktivität

pH, (PH) - log H

c_H, (CH) Totalkonzentration an titrierbaren Protonen

c_{LO}, Totalkonzentration an Ligand vor Beginn der Titration.

c_L, (CL) durch den Basenzusatz bewirkte effektive Totalkonzentration an Ligand

V_o Titrationsvolumen zu Beginn der Titration (50 ml)

c_{MO} Totalkonzentration an Metallionen vor der Titration

c_M, (CM) durch den Basenzusatz bewirkte effektive Totalkonzentration an Metallionen.

K_W, (WK) Ionenprodukt des Wassers (10^{-14})

EQ Aequivalenzpunkt in ml Base

$K_1 - K_6$ (C1 - C6) Massenwirkungskonstanten der Komplexgleichgewichte

K_{D1}-K_{D4} (S1 - S4) Dissoziationskonstanten des freien Liganden

H_xL, (UX) Konzentration des protonierten Liganden

H_xML, (UX) Konzentration der Komplexpartikel

(OHMI) Berechneter Basenverbrauch in ml

OH Experimentell gefundener Basenverbrauch in ml

DELTA Differenz aus gefundenem und berechnetem Basenverbrauch

Die folgenden, immer gleichbleibenden Beziehungen wurden bereits im Quellenprogramm berücksichtigt:

$$\frac{c_{Lo} \cdot V_o}{V_o + OH} = c_L \qquad (1)$$

$$\frac{c_{Mo} \cdot V_o}{V_o + OH} = c_M \qquad (2)$$

$$H = e^{-2,3o259 \cdot pH} \qquad (3)$$

3.4.5 Die Unterprogramme

Trick 1

Das Unterprogramm Trick 1 berechnet den Basenverbrauch bei der Dissoziation einer zweibasischen Säure. Aus den experimentellen Daten pH, OH, V_o, c_{Lo}, EQ können wir die folgenden Beziehungen ableiten:

$H_4L \rightleftharpoons H_3L + H$ Konstante K_{D1}

$H_3L \rightleftharpoons H_2L + H$ Konstante K_{D2}

$$\frac{H_3L \cdot H}{H_4L} = S1 \qquad (4)$$

$$\frac{H_2L \cdot H}{H_3L} = S2 \qquad (5)$$

$$c_L = H_4L + H_3L + H_2L \qquad (6)$$
$$c_H = 2\,H_4L + H_3L + H - KW/H \qquad (7)$$
$$c_H = 2\,c_L(1 - OH/EQ) \qquad (8)$$

Durch Auflösen der Gleichung (8) nach OH und Substitution der Grössen c_H und c_L durch die Beziehungen (4), (5), (6) und (7) erhalten wir die explizite Gleichung der Funktion

$$OH = f\,(pH, EQ, K_{D1}, K_{D2})$$

Trick 2

Mit Trick 2 berechnen wir die Bruttodissoziationskonstanten eines durch Komplexbildung vierbasischen Liganden, wobei der freie Ligand nur eine zweibasische Säure ist. Mit diesem Unterprogramm können wir sowohl Komplexe mit schrittweiser Abspaltung der Protonen, als auch Komplexe die mehrere Protonen in einem Schritt abspalten auswerten.

Bleiben eine oder mehrere Gleichgewichtskonzentrationen über den ganzen Titrierbereich kleiner als 1% der Gesamtkonzentration, so entspricht dies einer Abspaltung von zwei oder mehr Protonen in einem Schritt. Die Konstanten dieser Gleichgewichte können dann beliebig klein gewählt werden, ohne die übrigen Gleichgewicht zu beeinflussen.

Bei der Auswertung der Substanzen IV bis VI verwendeten wir zuerst dieses Unterprogramm. Mit den Unterprogrammen Trick 3 bis 5 können wir anschliessend die Konstanten der einzelnen Dissoziationsstufen berechnen unter Vernachlässigung der nicht vorliegenden Gleichgewichte. Trick 2 berücksichtigt die folgenden Beziehungen:

$H_4L + M \rightleftharpoons H_3ML + H$ Konstante K_{B1}
$H_4L + M \rightleftharpoons H_2ML + 2\,H$ Konstante K_{B2}
$H_4L + M \rightleftharpoons HML + 3\,H$ Konstante K_{B3}
$H_4L + M \rightleftharpoons ML + 4\,H$ Konstante K_{B4}

(4) und (5) Seite 26

$$\frac{H_3ML \cdot H}{H_4L \cdot M} = C1 \qquad (9)$$

$$\frac{H_2ML \cdot H^2}{H_4L \cdot M} = C2 \qquad (10)$$

$$\frac{HML \cdot H^3}{H_4L \cdot M} = C3 \qquad (11)$$

$$\frac{ML \cdot H^4}{H_4L \cdot M} = C4 \qquad (12)$$

$$c_H = 2\,H_4L + H_3L + 2\,M + 3\,H_3ML + 2\,H_2ML + HML + H - KW/H \qquad (13)$$

$$c_L = H_4L + H_3L + H_2L + H_3ML + H_2ML + HML + ML$$

$$c_M = H_3ML + H_2ML + HML + ML + M \qquad (15)$$

$$c_H = 2\,(c_L + c_M)(1 - OH/EQ) \qquad (16)$$

Durch Auflösen der Gleichung (16) nach dem Basenverbrauch OH und Substitution der unbekannten Grössen durch die Gleichungen (1) - (5) und (9) - (15) erhalten wir die explizite Form der Funktion $OH = f\,(pH, EQ, K_{B1}, K_{B2}, K_{B3}, K_{B4}, K_{D1}, K_{D2})$

Trick 3

Trick 3 berücksichtigt die Abspaltung von drei Protonen in einem Schritt bei der Komplexbildung eines vierbasischen Liganden. Es werden folgende Dissoziationsstufen berücksichtigt:

$H_4L + M \rightleftharpoons HML + 3\,H$ Konstante K_1

$HML \rightleftharpoons ML + H$ Konstante K_2

Zur expliziten Darstellung der Funktion

$OH = f\,(pH, EQ, K_1, K_2, K_{D1}, K_{D2})$

verwenden wir die Gleichungen:

(4) und (5) Seite 26

$$\frac{HML \cdot H^3}{H_4L \cdot M} = C1 \qquad (17)$$

$$\frac{ML \cdot H}{HML} = C2 \qquad (18)$$

$$c_H = 2\,H_4L + H_3L + HML + 2\,M + H - KW/H \qquad (19)$$

$$c_L = H_4L + H_3L + H_2L + HML + ML \qquad (20)$$

$$c_M = HML + ML + M \qquad (21)$$

$$c_H = 2(c_L + c_M)(1 - EQ/OH) \qquad (16)$$

Trick 4

Dieses Unterprogramm berücksichtigt die Abspaltung der Protonen in zwei 2-Protonen-Schritten.

Zuordnung der Konstanten:

$H_4L + M \rightleftharpoons H_2ML + 2\,H$ Konstante K_1

$H_2ML \rightleftharpoons ML + 2\,H$ Konstante K_2

Zur Lösung der Funktion

$$OH = f\,(pH, EQ, K_1, K_2, K_{D1}, K_{D2})$$

verwenden wir die Beziehungen:

(4) und (5) Seite 26, (16) Seite 28

$$\frac{H_2ML \cdot H^2}{H_4L \cdot M} = C1 \qquad (22)$$

$$\frac{ML \cdot H^2}{H_2ML} = C2 \qquad (23)$$

$$c_H = 2\,H_4L + H_3L + 2\,M + 2\,H_2ML + H - KW/H \qquad (24)$$

$$c_L = H_4L + H_3L + H_2L + H_2ML + ML \qquad (25)$$

$$c_M = M + H_2ML + ML \qquad (26)$$

Trick 5

Mit Trick 5 betrachten wir die Abspaltung der Protonen durch Komplexbildung eines vierbasichen Liganden in vier einzelnen Stufen. Alle Stufen der Komolexbildung treten in Konzentrationen auf die grösser sind als 1% der totalen Ligandkonzentration.

$$H_4L + M \rightleftharpoons H_3ML + H \qquad \text{Konstante } K_1$$
$$H_3ML \rightleftharpoons H_2ML + H \qquad \text{Konstante } K_2$$
$$H_2ML \rightleftharpoons HML + H \qquad \text{Konstante } K_3$$
$$HML \rightleftharpoons ML + H \qquad \text{Konstante } K_4$$

Mit folgenden Gleichungen wird die Funktion

$$OH = f\,(pH, EQ, K_1, K_2, K_3, K_4, K_{D1}, K_{D2})$$

berechnet: (1) bis (5), (16),

$$\frac{H_3ML \cdot H}{H_4L \cdot M} = C1 \qquad (27)$$

$$\frac{H_2ML \cdot H}{H_3ML} = C2 \qquad (28)$$

$$\frac{HML \cdot H}{H_2ML} = C3 \qquad (29)$$

$$\frac{ML \cdot H}{HML} = C4 \qquad (30)$$

$$c_H = 2\,H_4L + H_3L + 2\,M + 3\,H_3ML + 2\,H_2ML + HML + H - KW/H \qquad (31)$$

$$c_L = H_4L + H_3L + H_2L + H_3ML + H_2ML + ML \qquad (32)$$

$$c_M = H_3ML + H_2ML + HML + ML + M \qquad (33)$$

Trick 6

Mit Trick 6 berechnen wir die beiden Bruttodissoziationskonstanten der Substanzen I bis III. Auf Grund der vollständigen Ueberlappung des Ligandpuffergebietes mit dem ersten Puffergebiet des Komplexes vereinfacht sich die Auswertung. Wir

berechnen nur die Komplexdissoziationskonstanten der Sulfonamidgruppen.

Definition der Konstanten:

$H_2L + M \rightleftharpoons HML + H$ Konstante K_{B1}

$H_2L + M \rightleftharpoons ML + 2\,H$ Konstante K_{B2}

Zur Berechnung der Funktion

$$OH = f(pH, EQ, K_{B1}, K_{B2})$$

benötigen wir die Gleichungen:

(1) bis (3)

$$\frac{HML \cdot H}{H_2L \cdot M} = C1 \qquad (34)$$

$$\frac{ML \cdot H^2}{H_2L \cdot M} = C2 \qquad (35)$$

$$c_H = 2\,M + HML + H - KW/H \qquad (36)$$

$$c_L = H_2L + HML + ML \qquad (37)$$

$$c_M = M + HML + ML \qquad (38)$$

$$c_H = 2\,c_M\,(1-OH/EQ) \qquad (39)$$

Trick 7

Mit dem Unterprogramm Trick 7 berechnen wir die Abspaltung der beiden Sulfonamidprotonen in einem Schritt.

Die Funktion

$$OH = f\,(\,pH, EQ, K_1)$$

kann mit den Gleichungen gelöst werden:

$H_2L + M \rightleftharpoons ML + 2\,H$ Konstante K_1

$$\frac{ML \cdot H^2}{H_2L \cdot M} = C1 \qquad (40)$$

$$c_H = 2\,M + H - KW/H \qquad (41)$$

$$c_L = H_2L + ML \qquad (42)$$

$$c_M = M + ML \qquad (43)$$

$$c_H = 2\,c_M\,(1-OH/EQ) \qquad (39)$$

3.5 Quantitative Auswertung

Substanzen I bis III:

Mit Trick 6 berechnen wir in erster Näherung die Bruttodissoziationskonstanten der Abspaltung der Sulfonamidprotonen bei der Komplexbildung mit Cu^{2+}. Mit dem Unterprogramm Trick 7 können wir die Konstante K_2 aus Trick 6, unter Vernachlässigung der am Gleichgewicht nicht beteiligten Beziehung (K_1) ermitteln für den 2-Protonenschritt.

Die Dissoziationskonstanten des freien Liganden haben wir nicht ermittelt.

1 Aequivalent einer $2,0 \cdot 10^{-4}$ M Komplexlösung verbraucht 0,1025 ml einer 0,98 N NaOH-Lösung.

Substanzen IV bis VI

Zur Berechnung der Ligandkonstanten K_{D1} und K_{D2} verwendeten wir das Unterprogramm Trick 1. Die Bruttodissoziationskonstanten der Komplexe wurden in erster Näherung mit Trick 2 berechnet. Mit den Unterprogrammen Trick 3, 4 und 5 ermittelten wir die individuellen Konstanten der Komplexe. Wir erhalten dadurch eine mathematische Bestättigung der Dissoziationsschritte. Als Anfangsgrössen dienten uns die Quotienten der aufeinanderfolgenden reellen Bruttokonstanten.

Ein Aequivalent einer $2,5 \cdot 10^{-4}$ M Ligandlösung verbraucht 0,124 ml Natronlauge (0,101 N).

Mit den individuellen Konstanten wurden auch die Unterschusskurven nachgezeichnet. Zur Auswertung wählten wir jeweils 20 über den ganzen pH-Bereich verteilte Kurvenpunkte.

Eine Abschätzung der Fehlergrenze der berechneten Konstanten ist bei diesem Verfahren nur schwer möglich.

3.5.1 1,2-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-äthan (IV)

A) Ligand-Konstanten

$$K_{D1} \quad \frac{H_3L \cdot H}{H_4L} = 5{,}50 \cdot 10^{-8} \qquad (4)$$

$$K_{D2} \quad \frac{H_2L \cdot H}{H_3L} = 5{,}22 \cdot 10^{-9} \qquad (5)$$

$QC = 9{,}03 \cdot 10^{-4}$ $\quad$ ST = 0,007 ml

Die berechneten Kurven zeigen im flachen Puffergebiet eine gute Uebereinstimmung. Zu Beginn der Kurve ist die Abweichung der experimentellen mit der berechneten Kurve etwas grösser als die Standardabweichung (Figur 7). Verteilungskurve Figur 9.

B) Komplexkonstanten

Steigungsquotient: 0,5 bis 3,5 Aequivalent NaOH = 0,226. Wir dürfen einen 3-Protonenschritt erwarten.

Bruttokonstanten mit Trick 2:

$$K_{B1} \quad \frac{H_3ML \cdot H}{H_4L \cdot M} = 3{,}05 \cdot 10^{-7} \qquad (9)$$

$$K_{B2} \quad \frac{H_2ML \cdot H^2}{H_4L \cdot M} = 1{,}63 \cdot 10^{-13} \qquad (10)$$

$$K_{B3} \quad \frac{HML \cdot H^3}{H_4L \cdot M} = 2{,}74 \cdot 10^{-15} \qquad (11)$$

$$K_{B4} \quad \frac{ML \cdot H^4}{H_4L \cdot M} = 2{,}00 \cdot 10^{-21} \qquad (12)$$

100 % Kurve: $QC = 2{,}38 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0035 ml

Die Konzentration der Partikel H_3ML ist bei pH 5,7 und jene der

Partikel H_2ML bei pH 5,2 am grössten, jedoch immer kleiner als 1 % der Gesamtkonzentration an Ligand bzw. an Metallionen. Wir dürfen daher die Bruttodissoziationskonstanten K_{B1} und K_{B2} vernachlässigen ohne die Gleichgewichte der Konstanten K_{B3} und K_{B4} zu beeinflussen. Zur Berechnung der individuellen Konstanten berücksichtigen wir nur noch die Gleichgewichte :

$$H_4L + M \rightleftharpoons HML + 3\,H \qquad \text{Konstante } K_1$$

$$HML \rightleftharpoons ML + H \qquad \text{Konstante } K_2$$

$$K_1 \quad \frac{HML \cdot H^3}{H_4L \cdot M} = 2{,}74 \cdot 10^{-15} \qquad (17)$$

$$K_2 \quad \frac{ML \cdot H}{HML} = 2{,}00 \cdot 10^{-6} \qquad (18)$$

Quadratsummen und Standardabweichungen:

100 % Kurve	$QC = 2{,}20 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0036 ml
75 % Kurve	$QC = 7{,}83 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0064 ml
50 % Kurve	$QC = 5{,}17 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0052 ml
25 % Kurve	$QC = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$	ST = 0,0081 ml

Aus dem Vergleich der experimentellen mit den berechneten Kurven (Figur 7) ist eine gute Uebereinstimmung ersichtlich. Die Abweichungen liegen im Bereich der apparativen und experimentellen Fehlergrenzen. Figur 8 zeigt die Verteilungskurven bei 100 % Metallionenzusatz.

3.5.2 1,3-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-propan(V)

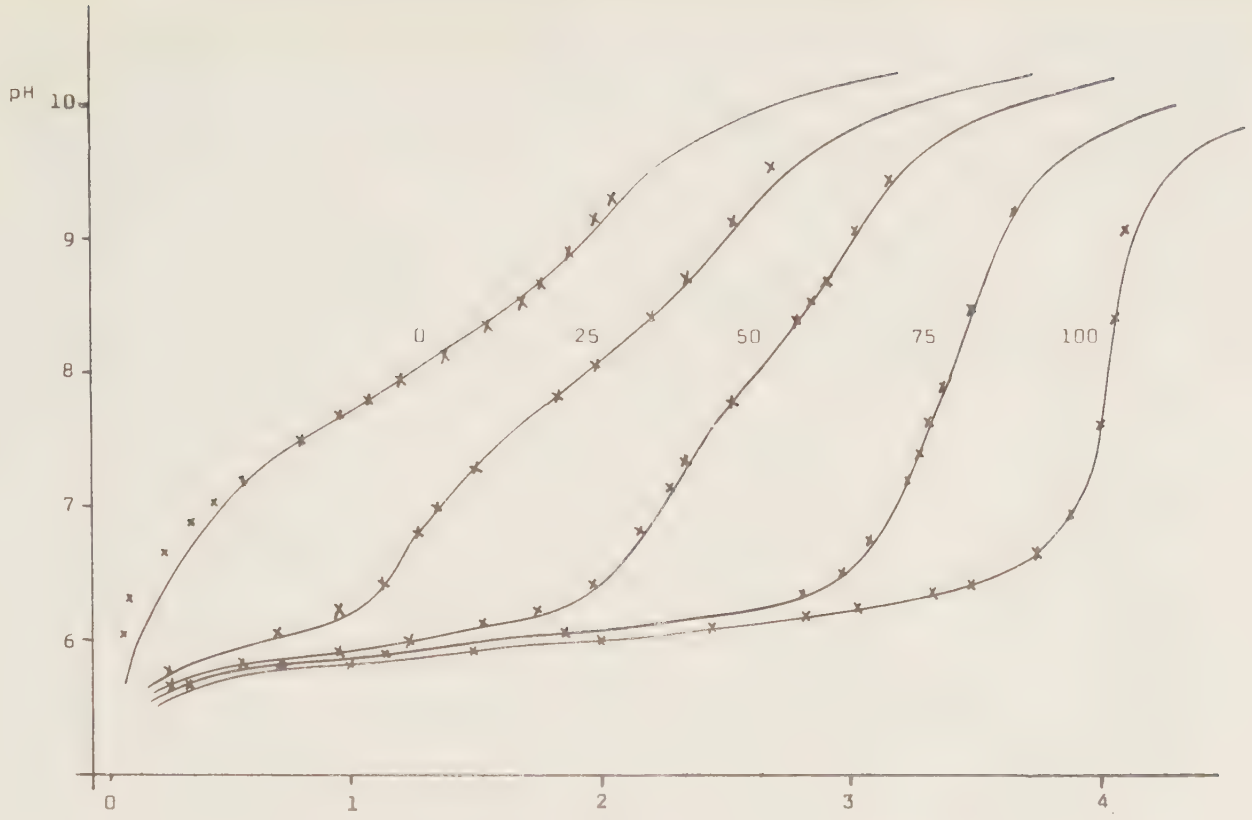
A) Ligand-Konstanten

$$K_{D1} = 3{,}40 \cdot 10^{-8} \qquad (4)$$

$$K_{D2} = 5{,}31 \cdot 10^{-9} \qquad (5)$$

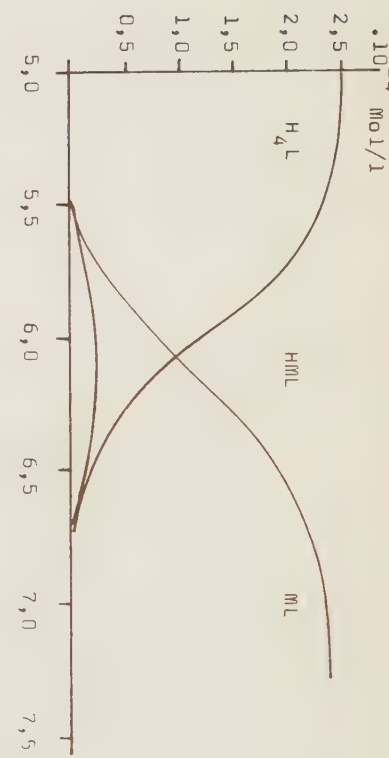
$$QC = 2{,}64 \cdot 10^{-4} \qquad ST = 0{,}0037 \text{ ml}$$

Figur 12 zeigt die Verteilungskurven der Partikel H_4L, H_3L und H_2L

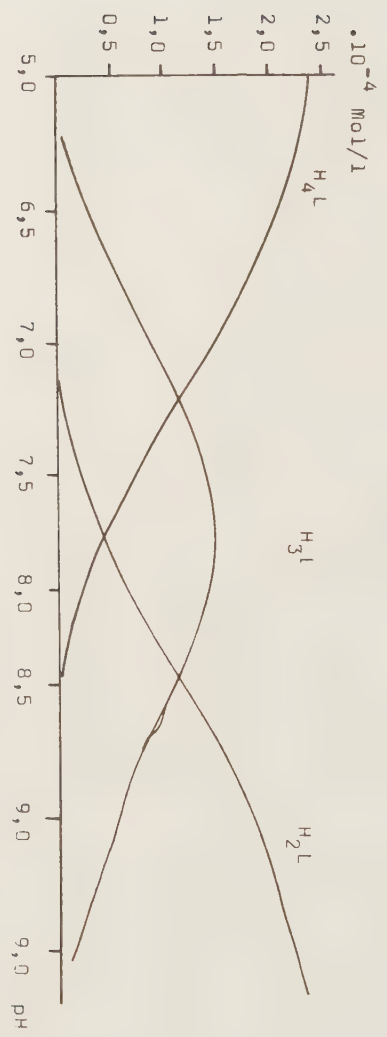


Figur 7: 1,2-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-äthan Aequiv. NaOH

—— experimentelle Kurve, X berechnete Kurve



Figur 8



Figur 9

Verteilungskurven von 1,2-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-äthan (IV)

B) Komplex-Kurven

Das Puffergebiet umfasst den pH-Bereich von pH 6,0 bis pH 7,2. Steigungsquotient von 0,5 bis 3,5 Aequivalent NaOH = 0,245. Wir dürfen hier einen 2-Protonenschritt erwarten. Die in grober Näherung mit Trick 2 berechneten Bruttokonstanten sind:

$$K_{B1} = 1{,}25 \cdot 10^{-9} \qquad (9)$$
$$K_{B2} = 2{,}58 \cdot 10^{-10} \qquad (10)$$
$$K_{B3} = 8{,}37 \cdot 10^{-22} \qquad (11)$$
$$K_{B4} = 3{,}20 \cdot 10^{-23} \qquad (12)$$

100 % Kurve QC = $1{,}08 \cdot 10^{-3}$ ST = 0,0074 ml

Die Konzentrationen der Komplexpartikel H_3ML und HML sind nie grösser als 1 %. Zur Ermittlung der individuellen Dissoziationskonstanten berücksichtigen wir nur noch die Gleichungen:

$H_4L + M \rightleftharpoons H_2ML + 2\,H$ Konstante K_1
$H_2ML \rightleftharpoons ML + 2\,H$ Konstante K_2

Mit Trick 4 berechnen wir die Konstanten:

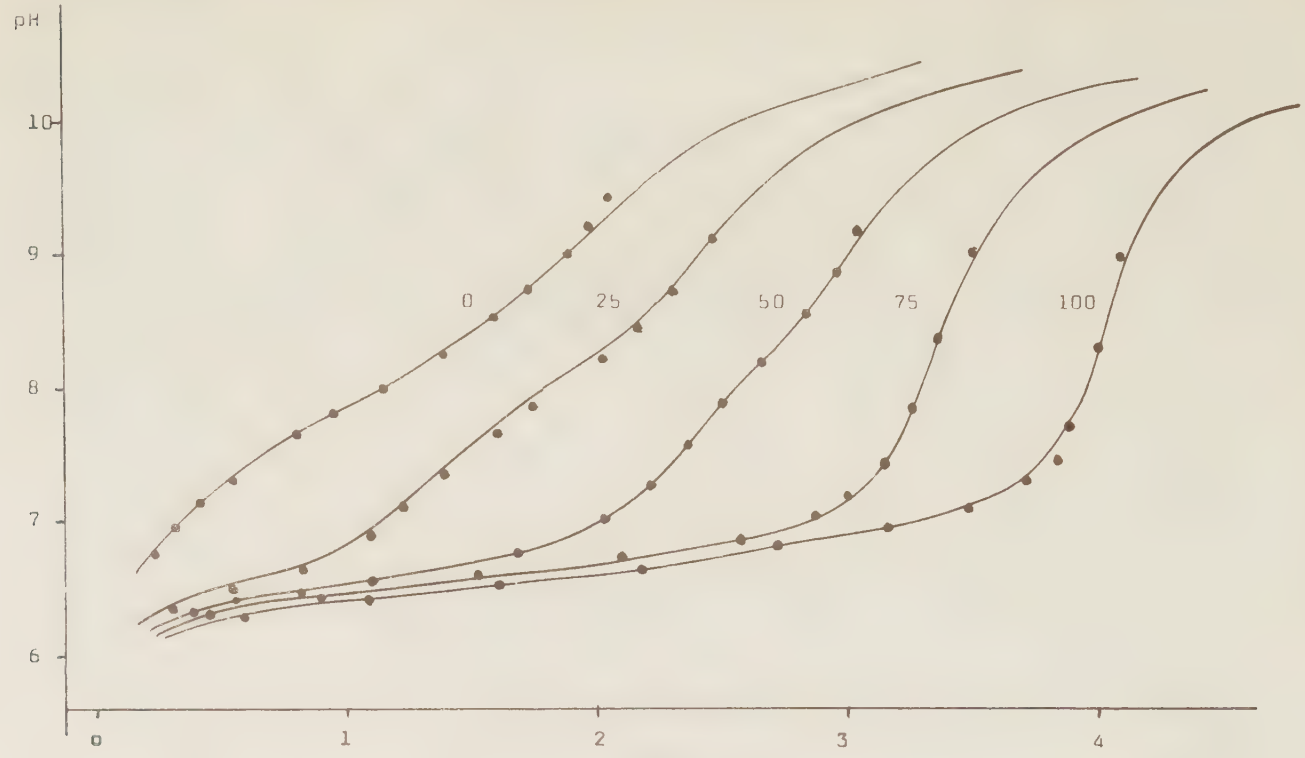
$$K_1 \quad \frac{H_2ML \cdot H^2}{H_4L \cdot M} = 2{,}12 \cdot 10^{-10} \qquad (22)$$

$$K_2 \quad \frac{ML \cdot H^2}{H_2ML} = 1{,}54 \cdot 10^{-13} \qquad (23)$$

Quadratsummen und Standardabweichungen:

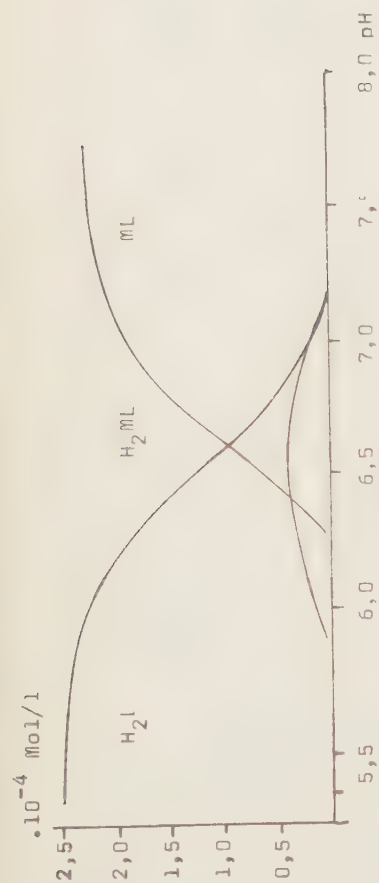
100 % Kurve	QC = $7{,}76 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0062 ml
75 % Kurve	QC = $5{,}95 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0056 ml
50 % Kurve	QC = $9{,}39 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0070 ml
25 % Kurve	QC = $1{,}39 \cdot 10^{-3}$	ST = 0,0085 ml

Mit Ausnahme der 25 % Kurve (Figur 10), für die über den ganzen Titrierbereich 0,005 ml im Durchschnitt mehr Natronlauge berech-

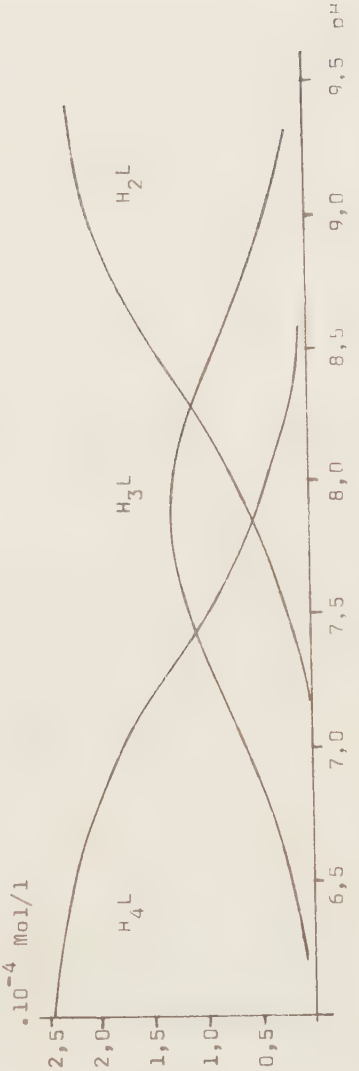


Figur 10: 1,3-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-propan (V)

—— experimentelle Kurve, ● berechnete Kurve



Figur 11



Figur 12

Verteilungskurven von 1,3-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-propan (V)

net wurde, ist die Uebereinstimmung der experimentell gefundenen Kurve mit der berechneten Kurve sehr gut. Figur 11 zeigt die Verteilungskurven der Komplexpartikel bei der 100 % Kurve.

3.5.3 1,4-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-butan (VI)

A) Ligand-Konstanten

$$K_{D1} = 5{,}34 \cdot 10^{-8} \qquad (4)$$
$$K_{D2} = 4{,}28 \cdot 10^{-9} \qquad (5)$$

$QC = 4{,}32 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0047 ml

Die Verteilungskurve des freien Liganden zeigt Figur 15.

B) Komplex-Konstanten

Das Puffergebiet umfasst den pH-Bereich von 6,4 bis pH 7,5. Steigungsquotient von 0,5 bis 3,5 Aequivalent NaOH = 0,295, und entspricht einem 2-Protonenschritt.
Bruttokonstanten:

$$K_{B1} = 7{,}40 \cdot 10^{-4} \qquad (9)$$
$$K_{B2} = 4{,}71 \cdot 10^{-11} \qquad (10)$$
$$K_{B3} = 8{,}06 \cdot 10^{-18} \qquad (11)$$
$$K_{B4} = 7{,}55 \cdot 10^{-25} \qquad (12)$$

100 % Kurve $QC = 1{,}58 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0029 ml

Wider Erwarten liegen alle Komplexpartikel in Konzentrationen über 10 % vor. (Verteilungskurve Figur 14). Der erwartete 2-Protonenschritt liegt nicht vor.
Mit dem Unterprogramm Trick 5 können wir die Kurve durch berechnen der vier individuellen Komplexkonstanten nachzeichnen.

$$K_1 \quad \frac{H_3ML \cdot H}{H_4L \cdot M} = 7{,}40 \cdot 10^{-4} \qquad (27)$$

$$K_2 \quad \frac{H_2ML \cdot H}{H_3ML} = 6,35 \cdot 10^{-8} \qquad (28)$$

$$K_3 \quad \frac{HML \cdot H}{H_2ML} = 1,70 \cdot 10^{-7} \qquad (29)$$

$$K_4 \quad \frac{ML \cdot H}{HML} = 9,36 \cdot 10^{-8} \qquad (30)$$

Quadratsummen und Standardabweichungen:

100 % Kurve	$QC = 1,92 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0032 ml
75 % Kurve	$QC = 5,76 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0055 ml
50 % Kurve	$QC = 5,00 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0051 ml
25 % Kurve	$QC = 2,45 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0052 ml

Die Uebereinstimmung ist, wie Figur 13 zeigt mit allen Kurven sehr gut.

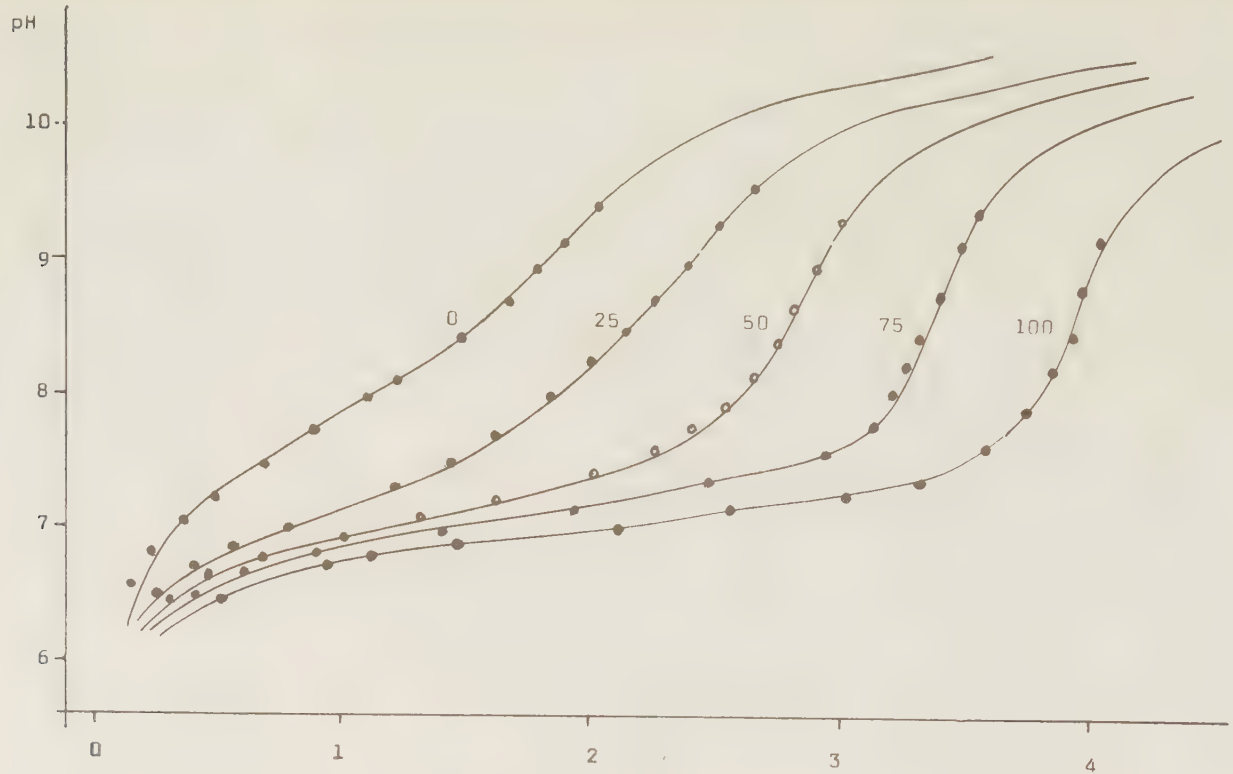
Die Konstante K_2 ist kleiner als die nachfolgende Konstante K_3. Wir haben in diesem Fall einen quasi 2-Protonenschritt vorliegen. Die Grösse des Existenzbereichs der Partikel H_2ML kann durch die Differenz (pK_3-pK_2) angegeben werden. Je kleiner diese Differenz ist, um so weniger stabil ist die Zwischenstufe H_2ML. Die Unstabilitätsbedingung lautet:

$$(pK_3 - pK_2) \ll 0 \quad \text{oder} \quad K_3 \ll K_2$$

In unserem Falle ist die Differenz: 6,765 - 7,20 = - 0,435, d.h. die Partikel H_2ML wird durch den Verlust eines weiteren Protons stabilisiert. Die Differenz der beiden pK-Werte ist nicht stark negativ und damit $K_2/K_3 = 0,37$ nicht sehr klein, so dass die Zwischenstufe H_2ML bis zu einer gewissen Konzentration auftreten kann. Die Konzentration an H_2ML ist am grössten bei

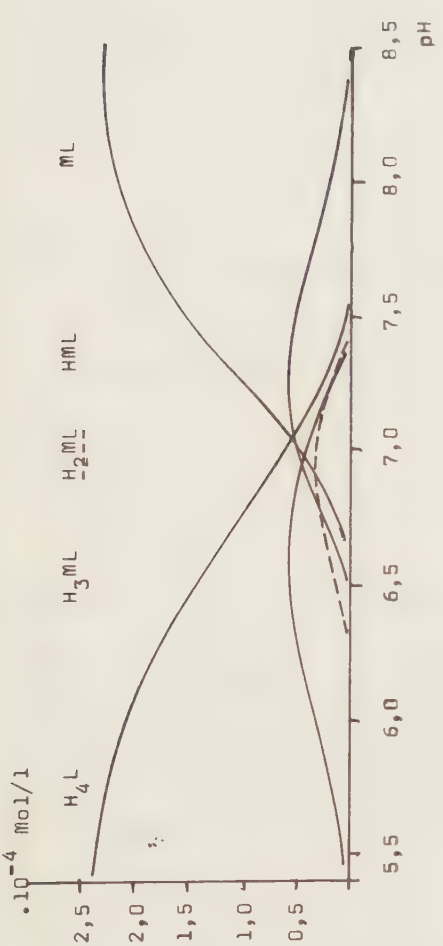
$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,20 + 6,765}{2} = 6,98$$

Diese nach Schwarzenbach und Sulzberger (20) berechneten Werte

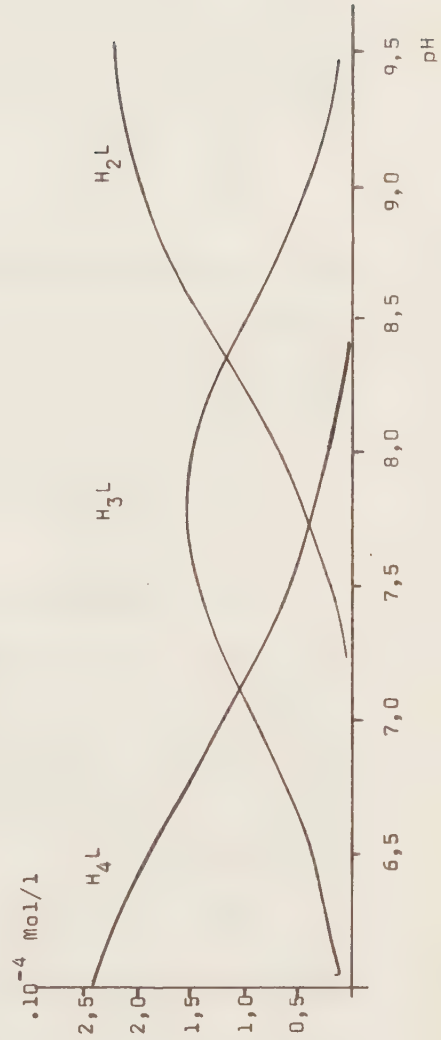


Figur 13: 1,4-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-butan (VI)

—— experimentelle Kurve, ● berechnete Kurve,



Figur 14



Figur 15

Verteilungskurven von 1,4-Di-(2-hydroxy-benzolsulfonamido)-butan (VI)

stimmen mit den von uns gefundenen Werten überein. Bei pH 6,98 zeigt die Verteilungskurve (Figur 14) für den Komplexpartikel H_2ML ein Maximum mit 10,4 % der Gesamtkonzentration an Ligand. Zusammensetzung der Lösung bei pH 6,98:

H_4L	13,0 %	H_2ML	10,4 %
H_3L	26,0 %	HML	16,4 %
H_3ML	18,2 %	ML	14,0 %

3.5.4 1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan (I)

Steigunsquotient 0,5 bis 1,5 Aequivalent NaOH = 0,60. Wir erwarten nach Schwarzenbach die getrennte Abspaltung der beiden Sulfonamidprotonen. (Figur 16).
Bruttokonstanten mit Trick 6:

$$K_{B1} \quad \frac{HML \cdot H}{H_2L \cdot M} = 8{,}60 \cdot 10^{-9} \qquad (34)$$

$$K_{B2} \quad \frac{ML \cdot H^2}{H_2L \cdot M} = 6{,}44 \cdot 10^{-10} \qquad (35)$$

100 % Kurve QC = $6{,}28 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0069 ml

Die mit dem Unterprogramm Trick 6 berechneten Konstanten zeigen einen 2-Protonenschritt. Die Partikel HML tritt nie in Konzentrationen auf, die grösser sind als 1 %. Zur genauen Bestimmung der Konstante K_2 verwenden wir Trick 7 und berücksichtigen nur noch das Gleichgewicht

$$H_2L + M \rightleftharpoons ML + 2\,H \qquad \text{Konstante } K_1$$

$$K_1 \quad \frac{ML \cdot H^2}{H_2L \cdot M} = 7{,}64 \cdot 10^{-10} \qquad (40)$$

Quadratsummen und Standardabweichungen:

100 % Kurve	QC = $3{,}39 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0055 ml
75 % Kurve	QC = $9{,}99 \cdot 10^{-5}$	ST = 0,0030 ml
50 % Kurve	QC = $8{,}40 \cdot 10^{-5}$	ST = 0,0010 ml
25 % Kurve	QC = $1{,}20 \cdot 10^{-4}$	ST = 0,0041 ml

3.5.5 1,3-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-propan (II)

Steigungsquotient 0,5 bis 1,5 Aequivalent NaOH = 0,52.
Figur 17.

$$K_{B1} = 6{,}85 \cdot 10^{-10} \qquad (34)$$
$$K_{B2} = 4{,}87 \cdot 10^{-10} \qquad (35)$$

100 % Kurve QC = $9{,}35 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0082 ml

Die mit Trick 7 ermittelte individuelle Konstante:

$$K_1 = 4{,}86 \cdot 10^{-10} \qquad (40)$$

Quadratsummen und Standardabweichungen:

100 % Kurve QC = $9{,}35 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0081 ml
75 % Kurve QC = $3{,}55 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0060 ml
50 % Kurve QC = $1{,}62 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0040 ml
25 % Kurve QC = $4{,}50 \cdot 10^{-5}$ ST = 0,0027 ml

3.5.6 1,4-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-butan (III)

Steigungsquotient 0,5 bis 1,5 Aequivalent NaOH = 0,44
Der Steigunsquotient liegt bei diesem Komplex unter dem von Schwarzenbach angegebenen Wert von 0,477 für den 2-Protonenschritt. Figur 18.

$$K_{B1} = 1{,}23 \cdot 10^{-8} \qquad (34)$$
$$K_{B2} = 3{,}81 \cdot 10^{-10} \qquad (35)$$

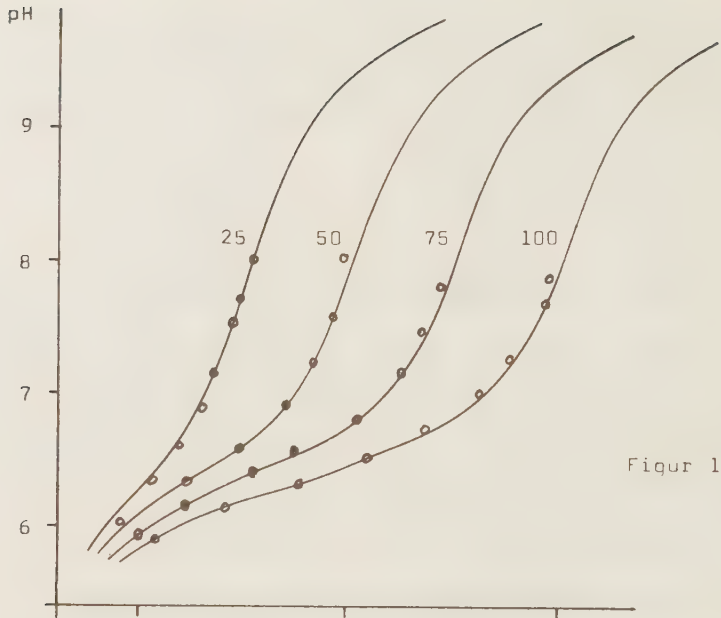
100 % Kurve QC = $9{,}08 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0080 ml

Mit Trick 7 ermittelten wir die individuellen Konstanten und zeichneten die Unterschusskurven nach.

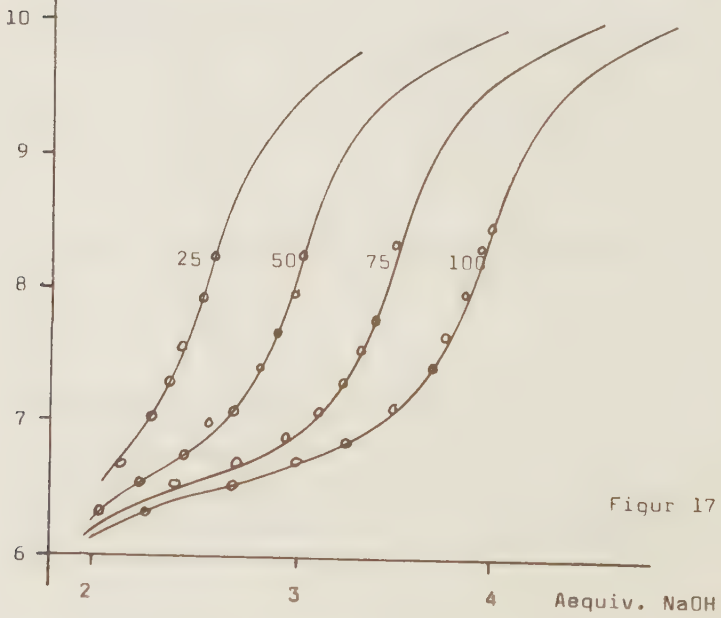
$$K_1 = 3{,}81 \cdot 10^{-10} \qquad (40)$$

Quadratsummen und Standardabweichungen:

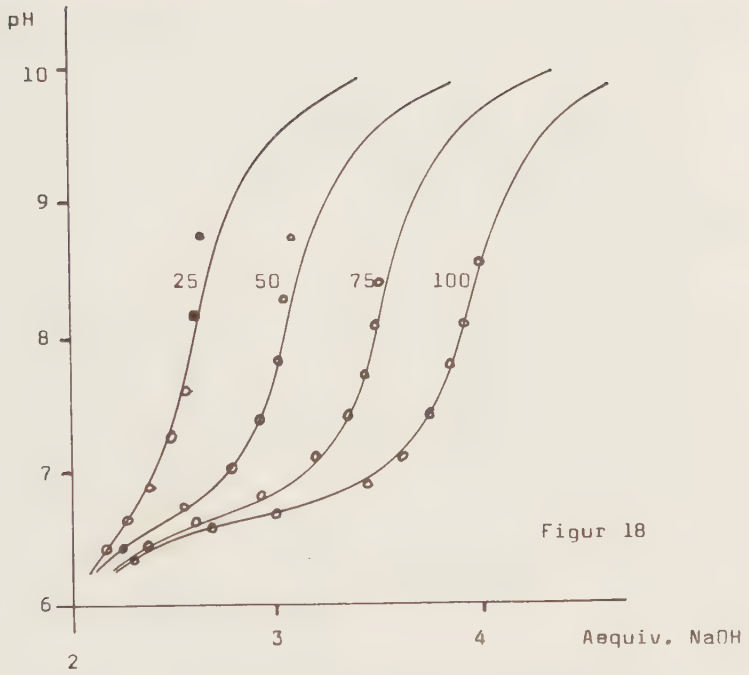
100 % Kurve QC = $9{,}02 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0080 ml
75 % Kurve QC = $7{,}75 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0074 ml
50 % Kurve QC = $1{,}50 \cdot 10^{-5}$ ST = 0,0014 ml
25 % Kurve QC = $1{,}36 \cdot 10^{-4}$ ST = 0,0048 ml



Figur 16



Figur 17



Figur 18

Figur 16
1,2-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-äthan (I)

Figur 17
1,3-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-propan (II)

Figur 18
1,4-Di-(2-amino-benzolsulfonamido)-butan (III)

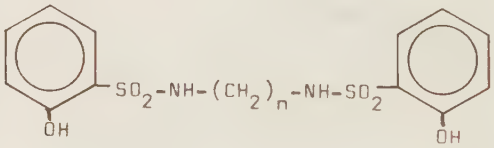
—— experimentelle Kurven, ● berechnete Kurven

3.6 Absorptionsspektren

Da die meisten von uns untersuchten Cu^{2+}-Komplexe eine intensiv grüne bis gelbgrüne Farbe zeigen, versuchten wir mit Hilfe der Spektrophotometrie quantitative Aussagen über die Komplexbildung zu gewinnen. Wir verwendeten einen Beckmann-Spektrophotometer Modell DB, kombiniert mit dem automatischen Schreiber Varicord 43.

Die Konzentrationen der Komplexlösungen waren $5 \cdot 10^{-4}$ M. Im sichtbaren Bereich verwendeten wir eine 1 cm Glasküvette, im ultravioletten Bereich eine 2 mm Quarzküvette.

Die freien Liganden IV bis VI sind in Wasser mit schwach gelber Farbe löslich. Die Intensität nimmt mit steigender Kettenlänge (n) und steigendem pH-Wert der Lösung zu. Die Bande liegt bei 380 nm.



3.6.1 Das Spektrum im sichtbaren Bereich

Die Spektren im sichtbaren Licht wurden bei verschiedenen pH-Werten ausgenommen. Wir wählten jene pH-Werte, bei denen wir aus den potentiometrischen Messungen die grössten Konzentrationen jedes am Gleichgewicht beteiligten Partikels ermittelten. Alle Spektren zeigen eine Bande bzw. eine Schulter bei 370 bis 390 nm, deren Extiktion mit steigendem pH-Wert grösser wird, bis zu vollständigen Ausbildung des Komplexes.

Der Kupferkomplex des Liganden IV (n = 2) zeigt noch eine breite, sehr schwache Bande bei 580 bis 620 nm. Bei den höheren Homologen ist diese Bande nicht mehr sichtbar. Eine qualitative Aussage über die Bildungsschritte der Komplexe

ist nicht möglich, da keine der in Lösung vorliegenden Partikel eine spezifische Absorptionsbande zeigt. Figuren 19 und 19a.

3.6.2 Das Spektrum im ultravioletten Bereich

Aus dem UV-Spektrum der freien Liganden ist das Stufengleichgewicht der Dissoziation ersichtlich. Wir beobachten drei isosbestische Punkte (21).

Es sei dies am Beispiel der Substanz V (n = 3), an Hand der Figur 20 gezeigt. Bis pH 6,6 existieren in Lösung die Partikel H_4L und H_3L. Von pH 7,2 bis pH 8,6 sind alle drei am Gleichgewicht beteiligten Partikel H_4L, H_3L und H_2L vorhanden. Ab pH 8,6 finden wir nur noch die Partikel H_3L und H_2L, wie wir der Verteilungskurve Figur 12 entnehmen können. Die erste Bande bei 280 nm verschwindet oberhalb pH 8,5. Bei diesem pH-Wert ist auch die Partikel H_4L praktisch vollständig dissoziiert in H_3L bzw. H_2L.

Die Banden bei 310 nm und bei 240 nm beginnen sich bei pH 7,00 auszubilden. Bei diesem pH-Wert beginnt auch der Existenzbereich der Partikel H_2L. Die Extinktion dieser Banden nimmt bis pH 10 zu. Bei diesem pH-Wert ist der Ligand zweifach deprotoniert und in der Lösung liegt nur noch die Partikel H_2L vor.

Durch die Komplexbildung verschwinden die isosbestischen Punkte. Wir können auch keinen bestimmten pH-Bereich mehr angeben, wie die potentiometrisch ermittelte Verteilungskurve (Figur 11) zeigt, welchem wir ein definiertes Gleichgewicht zweier Partikel zuschreiben können.

Die Bande des freien Liganden bei 280 nm, die wir der Partikel H_4L zuordnen können, wird durch eine neue Bande bei 294 nm überlagert. Die Extinktion dieser Bande erreicht bei vollständig ausgebildetem Komplex ihr Maximum, wird jedoch mit zunehmender Kettenlänge (n) der Liganden schwächer.

(Figur 21). Die Spektren der Substanzen IV und VI sind gleichermassen pH-abhängig.

3.6.3 IR-Spektrum des Festkörperkomplexes

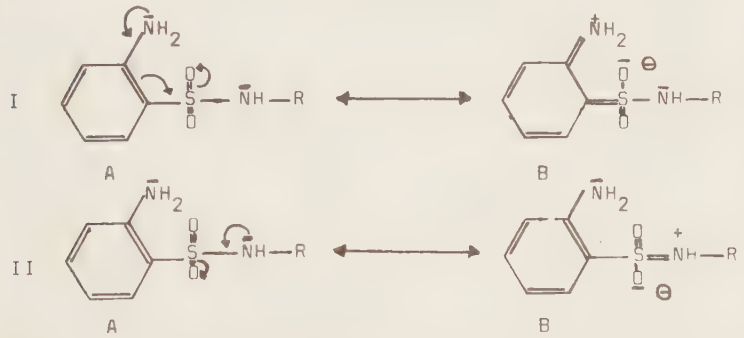
Die Spektren der Substanz I und des festen Kupferkomplexes der Substanz I wurden mit einem IR-Spektrophotometer Modell Beckmann IR-8 in Kaliumbromid-Pillen ausgenommen.

Die N-H Valenzschwingungen zeigen bei 3200 bis 3400 cm^{-1} charakteristische Banden. Das Spektrum des freien Liganden I zeigt drei scharfe Banden. Die Doppelbande können wir der Aminogruppe mit zwei N-H - Schwingungen, die dritte Bande dem sekundären Amin der Sulfonamidgruppe zuordnen. Das Spektrum des Komplexes zeigt nurmehr eine mittelstarke Doppelbande. Beim tertiären Sulfonamid des Komplexes tritt keine N-H - Valenzschwingung mehr auf (22).

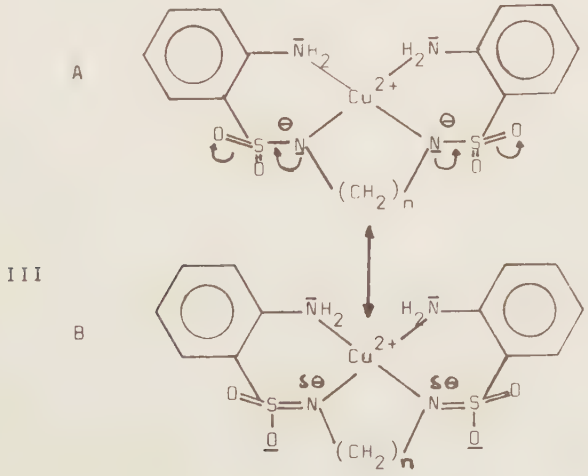
Die Sulfonylfrequenzen des freien Liganden im Gebiet von 1310 - 1330 cm^{-1} werden durch die Komplexbildung mit Kupferionen nach kleineren Frequenzen verschoben (1250 - 1280 cm^{-1}). Die zweite Sulfonylbande im Bereich von 1120 - 1160 cm^{-1} wird durch die Komplexbildung nicht beeinflusst. Die Verschiebung der Sulfonylbanden nach kleineren Frequenzen muss durch eine zusätzliche Resonanzstabilisierung der Sulfonamidgruppen erfolgen.

Bull et al. (23,24) fanden bei der IR-Untersuchung von Festkörperkomplexen mit sekundären Carbonamiden eine Verschiebung der C=O Absorptionsbanden nach kleineren Frequenzen. Sie postulierten eine Koordination über das sterisch günstigere Sauerstoffatom und führten die Frequenzverschiebung auf die damit verbundene Vergrösserung des Resonanzanteils der Form II zurück.

Die Resonanzformen der Sulfonamidgruppen bedingen alle eine Erweiterung des Elektronenoktetts des Schwefels.



Die Grenzform I B erfordert die Aufhebung des aromatischen Charakters des Benzolrings. Ihr Resonanzanteil wird daher sehr klein sein. Bei der Resonanzform II B sind die Elektronen nur über 3 Atome verteilt. Die Polarisierung der S-O - Bindung ist daher stärker als bei I B. Durch die Dissoziation des Amidprotons bei der Komplexbildung wird die Grenzform II B sicher noch mehr begünstigt. Dem deprotonierten Stickstoff der Sulfonamidgruppe des Komplexes (III B) dürfen wir sogar eine $\delta\ominus$ Ladung zuordnen, womit die Verschiebung der Sulfonyl-Absorptionsbande begünstigt wird.



Figur 19

Kupferkomplex der Substanz IV

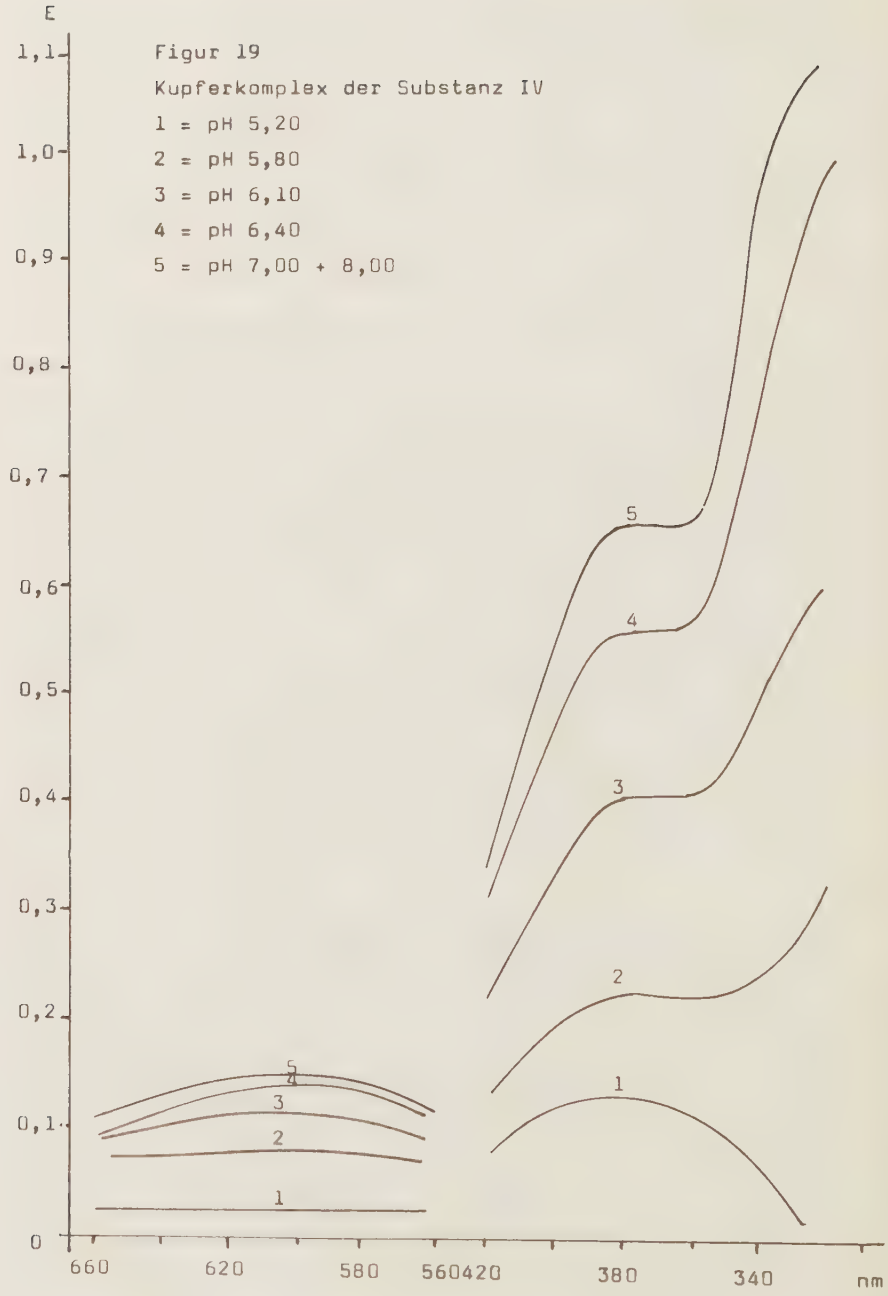
1 = pH 5,20

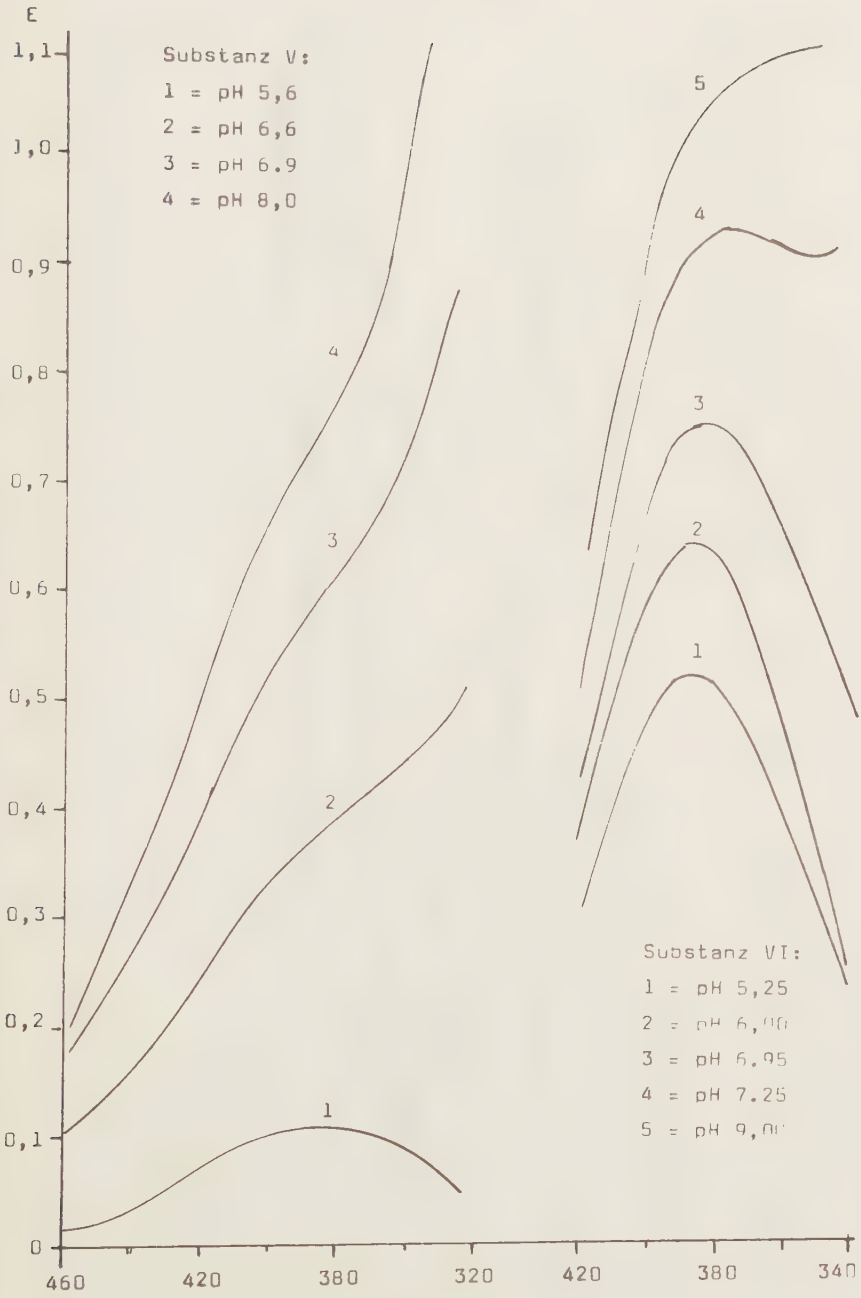
2 = pH 5,80

3 = pH 6,10

4 = pH 6,40

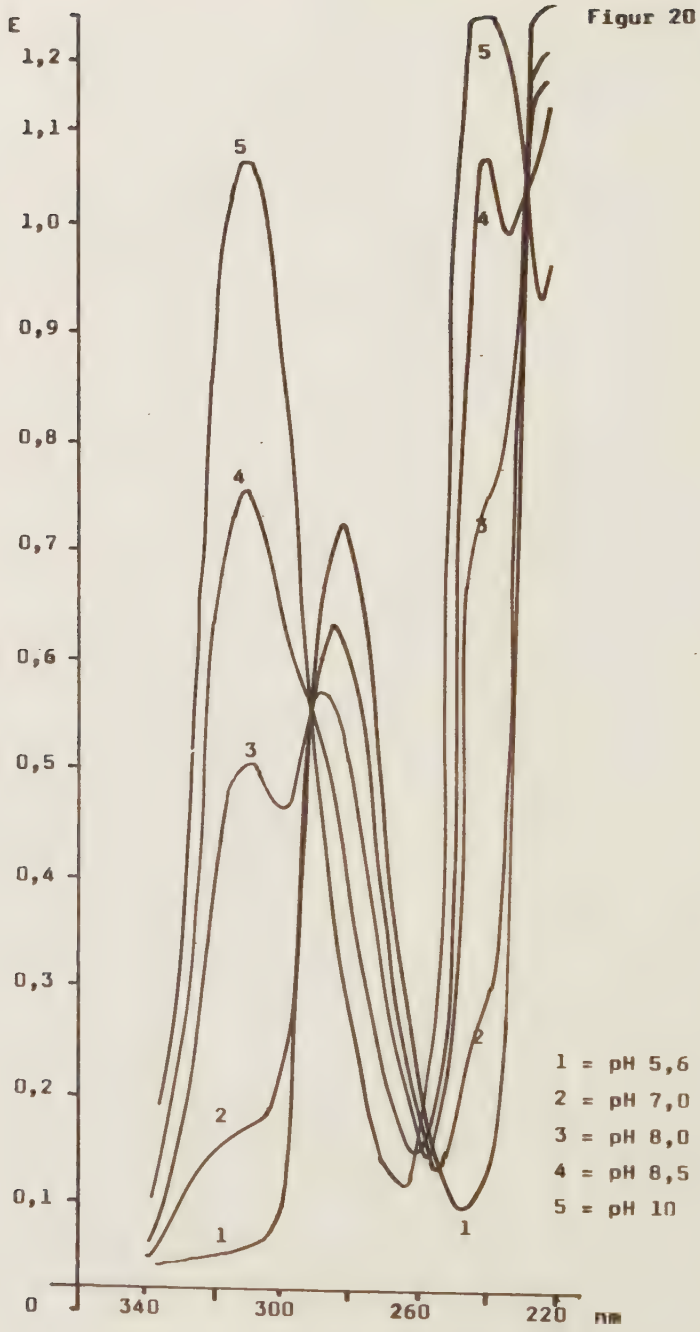
5 = pH 7,00 + 8,00

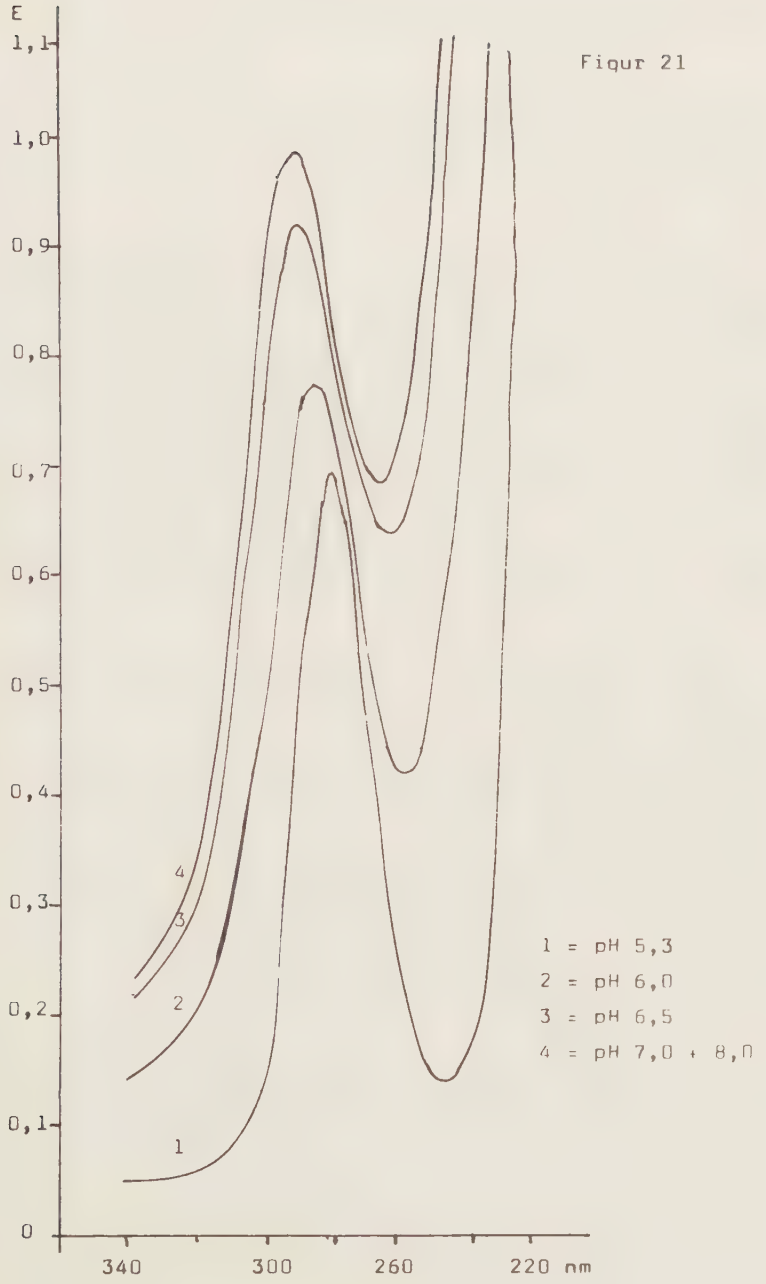



E
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
Substanz V:
1 = pH 5,6
2 = pH 6,6
3 = pH 6.9
4 = pH 8,0
1
2
3
4
5
Substanz VI:
1 = pH 5,25
2 = pH 6,00
3 = pH 6.95
4 = pH 7.25
5 = pH 9,00
460
420
380
320
420
380
340
nm

Figur 19 a

Figur 20


E
1,2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
340
300
260
220
nm
1
2
3
4
5
1 = pH 5,6
2 = pH 7,0
3 = pH 8,0
4 = pH 8,5
5 = pH 10


E
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
340
300
260
220 nm
1
2
3
4
1 = pH 5,3
2 = pH 6,0
3 = pH 6,5
4 = pH 7,0 + 8,0

Figur 21

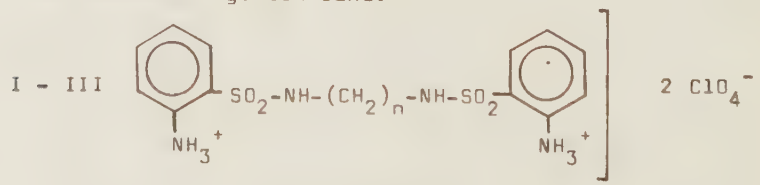
4. Diskussion und Zusammenfassung

Im folgenden soll versucht werden, Aussagen zu gewinnen über die Struktur der in wässeriger Lösung unserer Verbindungen I bis VI in Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen sich ausbildenden Partikeln.

Die potentiometrischen Messungen können wir nicht allein als Beweismittel für die Struktur dieser Partikeln heranziehen. Sie liefern uns bestenfalls Hinweise, die in Verbindung mit anderen physikalischen Methoden (IR- und UV-Absorptionsspektren, NMR und röntgenografischen Methoden usw) zur Strukturaufklärung verwendet werden können.

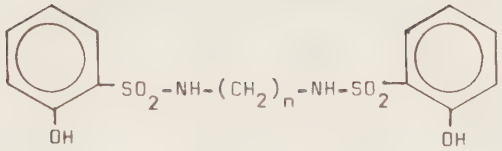
Wenn wir nun versuchen, die Struktur der Komplexe zu diskutieren, so dürfen die Schlussfolgerungen nicht als endgültig angesehen werden, denn wir versuchen nur die plausibelsten Möglichkeiten der verschiedenen molekularen Strukturen auszuwählen.

Wir können alle unsere potentiometrischen Kurven durch die Annahme von 1:1-Komplexen befriedigend erklären. Dimere Partikeln (25) die ebenfalls nur ein Aequivalent Metallion pro Ligandmolekül zu binden vermögen, haben wir bei der mathematischen Auswertung der Kurven nicht berücksichtigt. Binukleare Komplexe schliessen wir aus auf Grund der mit zunehmender Kettenlänge (n) abnehmenden Stabilität und der Tatsache, dass die Komplexe durchwegs nicht mehr als 100 % Kupferionen in Lösung zu halten vermögen.
Die untersuchten Liganden sind:



n = 2,3,4

IV - VI



n = 2, 3, 4

4.1 Stabilität der Komplexe

Alle unsere Liganden vermögen vier Koordinationsstellen eines Metallions zu besetzen, die Sulfonamidgruppen und die Phenolat- bzw. die Aminogruppen je zwei. Die endständigen aromatischen Kerne bewirken eine relativ starre Anordnung jeweils zweier koordinativer Gruppen. Die Zunahme der Kettenlänge bedingt eine Vergrösserung des mittleren Chelatringes, verbunden mit einer Stabilitätsabnahme der Komplexe.

Zusammenstellung der pK-Werte

Ligand	pK_{D1}	pK_{D2}	pK_{B1}	pK_{B2}	pK_{B3}	pK_{B4}
IV	7,26	8,28	--	--	14,56	20,70
V	7,47	8,27	--	9,67	---	22,48
VI	7,27	8,37	3,13	10,33	17,09	24,12

Ligand	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
I	--	9,19	--	--
II	--	9,32	--	--
III	--	9,42	--	--
IV	--	--	14,56	5,70
V	--	9,67	--	12,81
VI	3,13	7,20	6,73	7,03

Zusammenstellung der Dissoziationskonstanten

Ligand	K_{D1}	K_{D2}
IV	$5{,}50 \cdot 10^{-8}$	$5{,}21 \cdot 10^{-9}$
V	$3{,}40 \cdot 10^{-8}$	$5{,}31 \cdot 10^{-9}$
VI	$5{,}34 \cdot 10^{-8}$	$4{,}28 \cdot 10^{-9}$

Ligand	K_{B1}	K_{B2}	K_{B3}	K_{B4}
IV	---	---	$2{,}73 \cdot 10^{-15}$	$2{,}00 \cdot 10^{-21}$
V	---	$2{,}12 \cdot 10^{-10}$	---	$3{,}27 \cdot 10^{-23}$
VI	$7{,}40 \cdot 10^{-4}$	$4{,}71 \cdot 10^{-11}$	$8{,}06 \cdot 10^{-18}$	$7{,}55 \cdot 10^{-25}$

Ligand	K_1	K_2	K_3	K_4
I	--	$6{,}44 \cdot 10^{-10}$	--	--
II	--	$4{,}86 \cdot 10^{-10}$	--	--
III	--	$3{,}81 \cdot 10^{-10}$	--	--
IV	--	---	$2{,}74 \cdot 10^{-15}$	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$
V	--	$2{,}12 \cdot 10^{-10}$	--	$1{,}54 \cdot 10^{-10}$
VI	$7{,}40 \cdot 10^{-4}$	$6{,}35 \cdot 10^{-8}$	$1{,}71 \cdot 10^{-7}$	$9{,}36 \cdot 10^{-8}$

Um einen Vergleich der Stabilitätskonstanten mit denjenigen anderer vierzähniger Liganden zu erhalten, brauchen wir die Dissoziationskonstanten der freien Liganden H_4L.

Die pK-Werte der Phenolprotonen erwiesen sich als praktisch unabhängig von der Kettenlänge des Liganden.

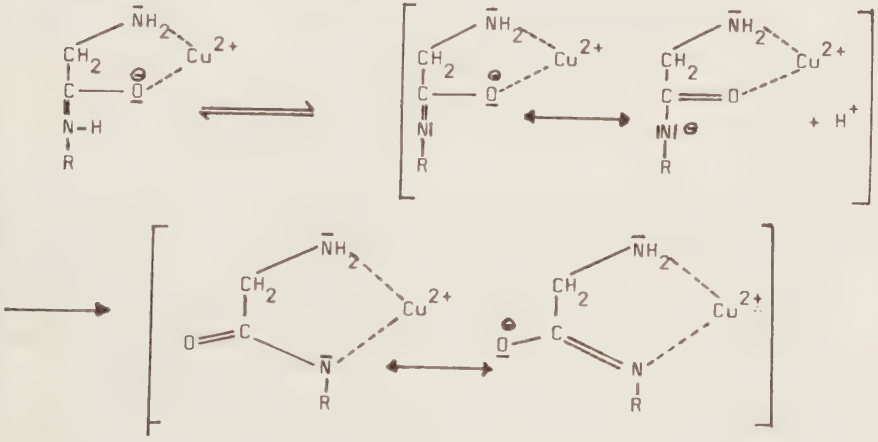
Wenn wir für die pK-Werte der Sulfonamidprotonen aller Liganden, die durch Titration experimentell nicht bestimmbar sind, den gleichen pK-Wert von 10,25 (=pK von p-Amino-N-methylbenzolsulfonamid) annehmen, so gehen wir im Wesentlichen kaum fehl. Die auf dieser Grundlage erhaltenen Stabilitätskonstanten geben uns eine recht genaue Aussage über den Einfluss der mittleren Chelatringe.

$$K_1 = \frac{L \cdot H^4}{H_4L} \qquad K_2 = \frac{ML \cdot H^4}{H_4L \cdot M} \qquad K_S = \frac{K_1}{K_2} = \frac{M \cdot L}{ML}$$

Ligand	pK_1	pK_2	pK_S
IV	36,0	20,7	15,3
V	36,0	22,5	13,5
VI	36,1	24,1	12,0

4.2 Bindung über den Sulfonylsauerstoff oder den Amidstickstoff

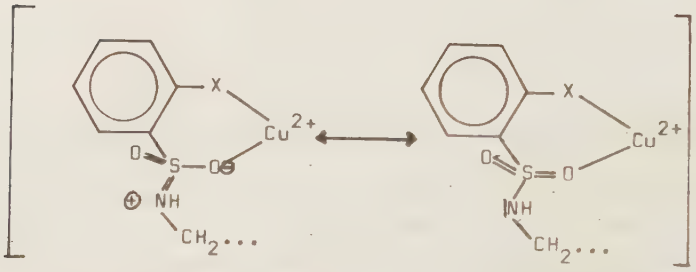
Verschiedene Autoren (23,24,26) formulieren bei der Koordination von primären Carbonamiden eine Zwischenstufe mit einer Bindung über das Sauerstoffatom. Die Deprotonierung des Amidstickstoffs erfolgt anschliessend gekoppelt mit einer Umlagerung.



Eine Zwischenstufe, bei welcher der Sauerstoff der Sulfonamidgruppen mit dem Metallion koordiniert ist, ist theoretisch auch bei unseren Liganden möglich. Durch die tetraedrische Struktur der Sulfonamidgruppe wird bei der Koordination über das Sauer-

stoffatom der Amidstickstoff vom zentralen Metallion weggerichtet. Die gleichzeitige Bindung beider Sulfonamidgruppen über ein Sauerstoffatom ist wegen der Lage der Stickstoffatome sterisch kaum realisierbar.

Nur die Partikel H_3ML kann ohne sterische Hinderung Struktur A verwirklichen.



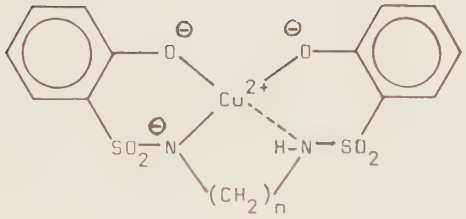
A

4.3.1 Mittlerer 5-Ring (n = 2, Substanz IV)

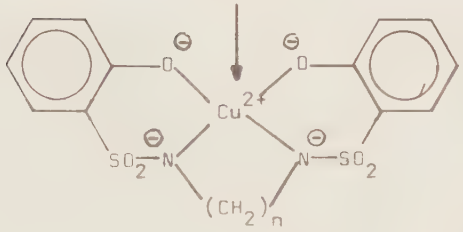
Die Potentiometrischen Kurven der Substanz IV können wir mit der Annahme von " 3 Protonen in einem Schritt " erklären. Durch die gleichzeitige Dissoziation von 3 Protonen sind nur die Partikeln HML (pH-Bereich 5,6 - 6,8) und ML zu berücksichtigen.

Bei Versuchen mit Kalottenmodellen treten bei der Koordination des 2. deprotonierten Sulfonamidstickstoffs mit dem Metallion Spannungen auf. Die Dissoziation des letzten (vierten) Protons ist daher trotz der idealen Ringgrösse 5 erschwert. Die gleiche Feststellung machte schon A. Zuberbühler (1) bei der Untersuchung der Komplexbildung von N,N'-Diglycyl-1,2-diaminoäthan mit Cu^{2+}. Die Partikel HML können wir durch die Struktur B wiedergeben, die durch Dissoziation des 2. Amidprotons in Struktur C übergeht.

B



C



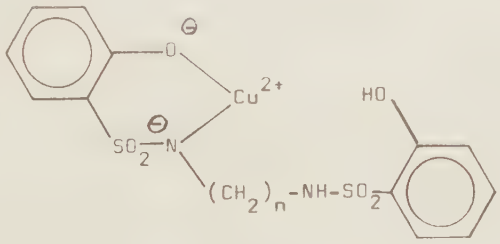
+ H^+

4.3.2 Mittlerer 6-Ring (n= 3, Substanz V)

Das Kalottenmodell dieses Komplexes und seiner höheren Homologen lässt sich praktisch spannungsfrei aufbauen. Die Dissoziation erfolgt in zwei Stufen zu je 2 Protonen. Die Partikeln H_3ML und HML liegen in Lösung nicht vor.

Wir können der Partikel H_2ML die unsymmetrische Struktur D zuordnen, die durch Einklappen der andern Molekülhälfte in C übergeht.

D

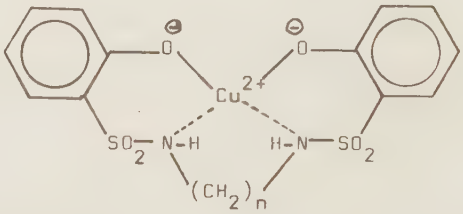


Das gleiche unsymmetrische Zwischenprodukt formuliert A. Zuberbühler (1) für die Partikel H_2ML beim N,N'-Diglycyl-1,2-diaminoäthan und seinen höheren Homologen. Die pK_1 und pK_2-Werte sind

praktisch unabhängig von der Kettenlänge bzw. von der mittleren Ringgrösse und sind nur mit der unsymmetrischen Struktur D zu deuten.

Die Koordination der beiden Phenolatgruppen ohne Abspaltung der Amidprotonen (Struktur E) dürfen wir die die Partikel H_2ML in diesem Falle ausschliessen, wie aus dem nächsten Abschnitt ersichtlich wird.

E



4.3.3 Mittlerer 7-Ring (n = 4, Substanz VI)

Die berechneten Komplexkonstanten der Substanz VI

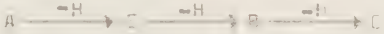
$$K_{H_3ML} > K_{H_2ML} < K_{HML} > K_{ML}$$

zeigen eine Partikel H_2ML, die wesentlich unstabiler ist als die dreifach deprotonierte Partikel HML der nächsten Stufe. H_3ML können wir durch Struktur A, mit einer Bindung über das Sulfonylsauerstoffatom wiedergeben. Durch Dissoziation eines weiteren Protons kann H_3ML in die unsymmetrische Struktur D oder die sterisch kaum mögliche Struktur E übergehen.

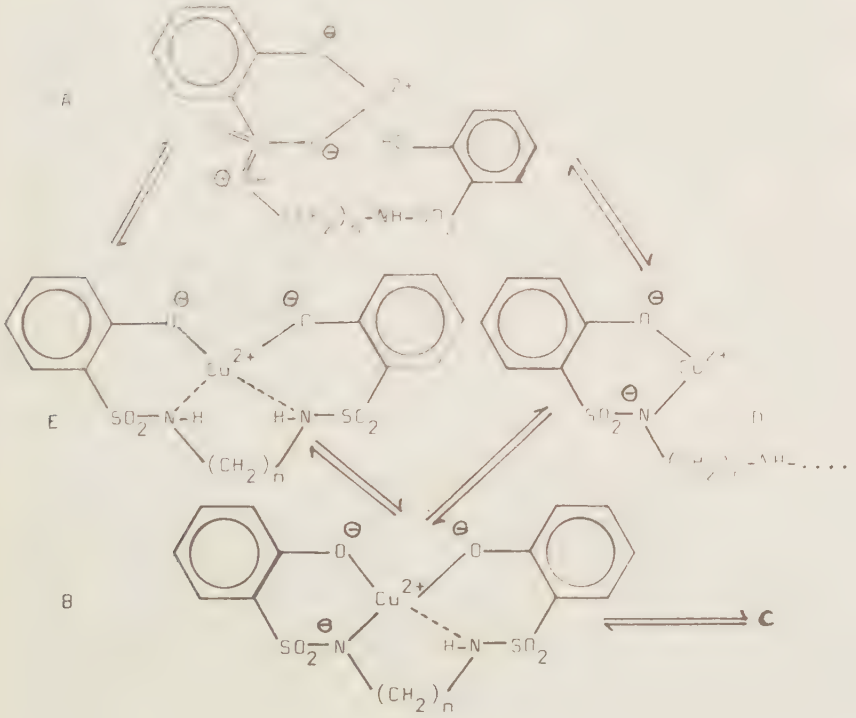
Wenn H_2ML die unsymmetrische Struktur D besitzt, so sollten die Bruttodissoziationskonstanten pK_{B2} der Komplexe mit n = 3 und 4 (Substanzen V und VI) etwa gleich gross sein. Die Stabilität der Struktur D ist wie bereits erwähnt, unabhängig von der Kettenlänge n. H_2ML der Substanz V (n = 3) ist aber um 0,8 log.-Einheiten stabiler. Die kleinere Stabilität der Partikel H_2ML im Gegensatz zu HML ist mit Hilfe der Struktur D nicht zu begründen.

Koordinieren wir die Partikel H_2ML zuerst über die beiden Phenolsauerstoffatome (Struktur E), so ersehen wir mit dem Kalottenmodell, dass das Proton des einen Amidstickstoffs direkt auf das Metallion ausgerichtet ist, während das zweite Amidproton leicht aus der Koordinationsebene herausgedreht ist. Das Kalottenmodell mit zwei noch protonierten Stickstoffatomen (Struktur E) ist dabei leicht gespannt. Die Spannung verschwindet nach der Dissoziation des ersten Amidprotons. Die Leichtigkeit, mit der die Partikel H_2ML ein Proton dissoziiert, können wir durch den Uebergang in eine sterisch ungehinderte Partikel HML deuten.

Die berechneten Konstanten lassen sich mit den Strukturen



zufriedenstellend erklären.

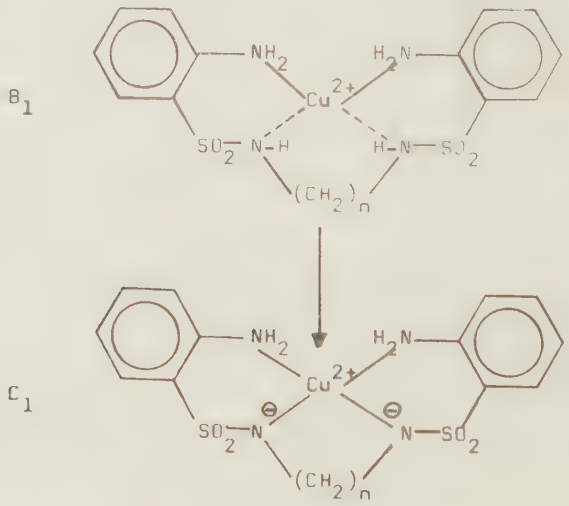


4.3.4 Mögliche Strukturen der Komplexe mit den Substanzen I-III

Die stark sauren Aniliniumprotonen dissoziieren, ohne durch das Metallion beeinflusst zu werden. Die grüne Farbe der Komplexe erscheint am Anfang des Puffergebietes der Sulfonamidprotonen. Bei allen Liganden können wir nur eine Bruttokonstante für die Abspaltung beider Protonen berechnen.

Nehmen wir an, die beiden deprotonierten Aminogruppen seien vor dem 2. Puffergebiet bereits mit dem Metallion koordiniert zu H_2ML der Struktur B_1, so ist die sterische Voraussetzung für die Abspaltung der beiden Amidprotonen in einem Schritt für alle 3 Komplexe die gleiche. Struktur B_1 geht anschliessend direkt in C_1 über. Dieser Mechanismus wurde bereits von Overhauser (27) postuliert für N,N-Diglycyl-1,2-diaminoäthan, jedoch von A. Zuberbühler (28, 1) widerlegt.

Bei einer zu D analogen Struktur der Partikel H_2ML müssen die K-onstanten mit grösser werdendem mittleren Chelatring unstabiler werden. Da dies nicht der Fall ist, dürfen wir Struktur B_1 als wahrscheinlichst betrachten.



5. Anhang

5.1 Quellenprogramm SUAM

```
    PRINT 100
100 FORMAT (49H1KOMPLEXBILDUNGSKONSTANTEN DURCH VARIATION VON BI,
    131HS ZU SECHS UNBEKANNTEN GROESSEN)
    DIMENSION PH(20), OH(20), FA(20)
 99 READ 350
    PRINT 350
350 FORMAT (49H)
    PRINT 102
102 FORMAT (15H TOT.LIG. KONZ.,5X,14H TOT.MET.KONZ.,4X,7HAEQUIV.,
   14HPKT.)
    READ 103, B4,B5,B6
103 FORMAT (3E 10.0)
    PRINT 940, B5, B6, B4
940 FORMAT (4X, E10.3,8X,E9.3,8X,F7.4)
    PRINT 104
104 FORMAT (45H GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN DES FREIEN LIGANDEN,
   130H   KP   FEHLER   NR.UP.   MDG )
    READ 105, S1,S2,S3,S4,B3
105 FORMAT (5E10.0)
    READ 101, IA,KA,LMAX
101 FORMAT (3I2)
    PRINT351, S1,S2,S3,S4,IA,B3,KA,LMAX
351 FORMAT (4(1X,E10.3),I6,2X,E8.1,I5,I8)
    READ 106, ZK,SU
106 FORMAT (2E10.0)
    PRINT 107
107 FORMAT (28H NULLPKTKORR   SR.UEBERSCHUSS)
    PRINT 352, ZK,SU
352 FORMAT (F9.4,7X,F7.4)
172 READ 108, (PH(K), OH(K), K=1,IA)
108 FORMAT (2E10.0)
    DO 998 J=1,IA
998 FA(J) = 50./(50.+OH(J))
    DO 997 J=1,IA
997 OH(J) = OH(J)-SU
999 PRINT 109
109 FORMAT (39H ANFANGSGROESSEN UND VARIATIONSFAKTOREN)
    READ LLO, A1,A2,A3,A4,A5,A6
110 FORMAT (6E10.0)
    PRINT 353, A1,A2,A3,A4,A5,A6
 353FORMAT (6(E10.3,2X))
    READ 111,D1,D2,D3,D4,D5,D6,M1
111 FORMAT (6E10.0,I2)
    PRINT 354, D1,D2,D3,D4,D5,D6
354 FORMAT  (6(F6.3,6X))
    Y = A1
    C2 = A2
```

```
    C3 = A3
    C4 = A4
    C5 = A5
    C6 = A6
    EQ = B4
    L = 1
    NR = 1
    ZZ = B6 * 100./B5
    PRINT 112, ZZ
112 FORMAT (F10.3,15H = PROZENTKURVE)
210 LI = 0
    QC1 = .99E99
    IX = 1
    L2 = LI + 1
200 IF (D1 - 1.) 199,150,199
199 DO 995 M=1,M1
116 QC = 0.
    N1 = 0
    IF (IX -2) 417,114,417
 417IF (SENSE SWITCH 2) 418, 416
418 IF (M-1) 117,117,114
117 PRINT 118
118 FORMAT (35H     PH    ML GEF.-BER.= DELTA  KPKT.,41X, 16HVERTEI
   1LUNGSKURVE)
    GO TO 114
416 IF (M-1) 113,113,114
113 PRINT 115
115 FORMAT (35H     PH    ML GEF.-BER.= DELTA   KPKT.)
114 DO 996 J = 1, IA
    HA = EXPF(-2,30259 * (PH(J) -ZK))
    CL = FA(J) * B5
    CM = FA(J) * B6
    GO TO (730,731,732,733,734,735),L2
730 C1 = Y
    GO TO 300
731 C2 = Y
    GO TO 300
732 C3 = Y
    GO TO 300
733 C4 = Y
    GO TO 300
734 C5 = Y
    GO TO 300
735 C6 = Y
    GO TO 300
300 GO TO (630, 631,632,633,634,635,636),KA
630 CALL TRICK 1
    GO TO400
631 CALL TRICK 2
    GO TO 400
632 CALL TRICK 3
    GO TO 400
633 CALL TRICK 4
    GO TO 400
```

```
634 CALL TRICK 5
    GO TO 400
635 CALL TRICK 6
    GO TO 400
636 CALL TRICK 7
    GO TO 400
400 IF (SENSE SWITCH 1) 120,402
402 IF (IX-2) 401,121,401
401 IF (M-1) 120,120,121
121 IF (NR-1) 122,122,120
122 IF (M-M1) 123,120,123
120 PRINT 124, OH(J), OH(J), OHMI, DELTA,J
124 FORMAT (1H ,F6.2,3F7.3,I5)
123 QC = QC + DELTA*DELTA
996 N1 = N1+1
    R = N1
    ST = SQRTF (QC/(R-1.))
    IF (IX-2) 415,126,415
415 IF (M-1) 125,125,126
125 PRINT 160
160 FORMAT (10HX,8H OMEGA0,8X,10H STANDARD,3X,6H ITER.,3X,10H
   1KONSTANTE)
126 IF (SENSE SWITCH 4) 130,408
408 IF (IX-2) 127,128,127
127 IF (M-1) 130,130,128
128 IF (NR-1) 129,129,130
129 IF (M-M1) 131,130,131
130 PRINT 132, QC,ST,M,L2
132 FORMAT (38X,E11.4,6X,E11.4,I7,4X,I7/)
131 QY = QC1 - QC
    QX = ABSF (QY/QC1)
    QC1 = QC
    IF (NR-1) 135,135,150
135 IF (QY) 140,133,133
133 IF (QX-83) 134,134995
134 IF (M-1) 995,995,141
140 IF (M-2) 138,138,137
138 IF (IX-1) 141,141,137
137 Y = Y/D1
    NR = 2
    GO TO 116
995 Y = Y*D1
141 IF (IX-1) 142,142,150
142 D1 = 1./D1
    IX = 2
    Y = Y*D1
    GO TO 200
150 LI = LI + 1
    L2 = LI + 1
    NR = 1
    GO TO (143,144),IX
144 D1 = 1./D1
    IX = 1
143 GO TO (740,641,742,743,744,745),LI
```

```
740 C1 = Y
    DU = D1
    D1 = D2
    Y = C2
    GO TO 200
741 C2 = Y
    D2 = D1
    D1 = D3
    Y = C3
    GO TO 200
742 C3 = Y
    D3 = D1
    D1 = D4
    Y = C4
    GO TO 200
743 C4 = Y
     D4 = D1
    D1 = D5
    Y = C5
    GO TO 200
744 C5 = Y
    D5 = D1
    D1 = D6
    Y = C6
    GO TO 200
745 C6 = Y
    D6 = D1
    D1 = DU
    PRINT 151
151 FORMAT (22H BERECHNETE KONSTANTEN)
    PRINT 152, C1,C2,C3,C4,C5,C6
152 FORMAT (6E11.4)
    PUNCH 155, C1,C2,C3,C4,C5,C6
155 FORMAT (6E10.0)
    PRINT 145
145 FORMAT (23H ENDE EINES DURCHGANGES)
    L = L+1
    IF (L - LMAX) 146,146,147
146 D1 = 1.+(D1-1.)/3.
    D2 = 1.+(D2-1.)/3.
    D3 = 1.+(D3-1.)/3.
    D4 = 1.+(D4-1.)/3.
    D5 = 1.+(D5-1.)/3.
    D6 = 1.+(D6-1.)/3.
    PRINT 153
153 FORMAT (24H NEUE VARIATIONSFAKTOREN)
    PRINT 154 D1,D2,D3,D4,D5,D6
154 FORMAT (6(F6.3,6X))
    Y = C1
    GO TO 210
147 PAUSE
    IF (SENSE SWITCH 1) 170,146
170 IF (SENSE SWITCH 2) 161,163
161 PRINT 162
```

```
162 FORMAT (57H1GLEICHES PROBLEM, NEUE KONSTANTEN SCHAETZEN
   1UND EINLESEN)
    GO TO 999
163 IF (SENSE SWITCH 4) 169,168
169 PRINT 171
171 FORMAT (74H1GLEICHES PROBLEM, NEUE KONSTANTEN UND KURVEN
   1PUNKTE SCHAETZEN UND EINLESEN)
    GO TO 172
168 IF (SENSE SWITCH 3) 164,166
164 PRINT 165
165 FORMAT (30H1NEUE KURVE ODER NEUES PROBLEM)
    GO TO 99
166 PRINT 167
167 FORMAT (17H GENUG FUERHEUTE)
    COMMON PH,OH,FA,S1,S2,S3,S4,CL,CM,EQ,HA,DELTA,OHMI,C1,C2,
   1C3,C4,C5,C6,J,M,QX,B1,B2,M1
    STOP
    END
```

SUBROUTINE TRICK 1

```
C      DISSIZIATIONSKONSTANTEN DES LIGANDEN
       WK = 1./(10.**14)
       U = 2.+C1/HA
       V = 1.+C1/HA+(C1*C2)/(HA*HA)
       OHMI = EQ*(1.-U/(2.*V)-1./(2.*CL)*(HA-WK/HA))
       DELTA = OH(J)-OHMI
C      U1 = H4L
       U1 = CL/V
C      U2 = H3L
       U2 = (CL*C1)/(V*HA)
C      U3 = H2L
       U3 = (CL*C1*C2)/(V*HA*HA)
       IF (SENSE SWITCH 2) 503, 502
  503 PRINT 507, U1,U2,U3
  507 FORMAT (40X,3(E11.4,2X))
  502 RETURN
      END
```

SUBROUTINE TRICK 2

```
C      PROGRAMM FUER VIER BETA-WERTE DER KOMPLEXDISSOZIATION
       WK = 1.E-14
       T1 = 2. + S1/HA
       T2 = 3.*C1/ha+2.*C2/(HA*HA)+C3/(HA**3)
       T3 = 1.+S1/HA+S1*S2/(HA*HA)
       T4 = C1/HA+C2/(HA*HA)+C3/(HA**3)+C4/(HA**4)
       Z1 = T3*T4
       Z2 = T3+T4*CM-T4*CL
       Z3 = -CL
       ZW = (-Z2+SQURTF(Z2*Z2-4.*Z1*Z3))/(2.*Z1)
       V = CM/(ZW*T4+1.)
       S = ZW*T1+2.*V+ZW*V*T2
       OHMI = EQ*(1.-(S+HA-WK/HA)/(2.*(CL+CM)))
```

```
      DELTA = OH(J) - OHMI
      IF (SENSE SWITCH 2) 503,502
C     H4L = ZW
C     H3L = U2
  503 U2 = S1*ZW/HA
C     H2L = U3
      U3 = S1*S2*ZW/(HA*HA)
C     H3ML = U4
      U4 = C1*ZW*V/HA
C     H2ML = U5
      U5 = C2*ZW*V/(HA*HA)
C     HML = U6
      U6 = C3*ZW*V/(HA**3)
C     ML = U7
      U7 = C4*ZW*V/(HA**4)
C     CL = U8
      U8 = U2+U3+U4+U5+U6+U7+ZW
      PRINT 507, ZW?U2,U3,U4,U5,U6,U7,U8
  507 FORMAT (35X,8E10.3)
  502 RETURN
      END
```

SUBROUTINE TRICK 3

```
C     DREI PROTONENSCHRITT
      WK = 1.E-14
      T1 = 2.+S1/HA
      T2 = C1/(HA**3)
      T3 = 1.+S1/HA+S1*S2/(HA*HA)
      T4 = C1/(HA**3)+C1*C2/(HA**4)
      Z1 = T3*T4
      Z2 = T3+T4*CM-T4*CL
      Z3 = CL
      ZW = (-Z2+SQRTF(Z2*Z2+4.*Z1*Z3))/(2.*Z1)
      V = CM/(1.+ZW*T4)
      S = ZW*T1+2.*V+ZW*V*T2
      OHMI = EQ*(1.-(S-WK/HA+HA)/(2.*(CL+CM)))
      DELTA = OH(J) -OHMI
      IF (SENSE SWITCH 2) 503,502
  503 U2 = S1*ZW/HA
C     U2 = H3L
C     ZW = H4L
C     U3 = H2L
      U3 = U2*S2/HA
C     U4 = HML
      U4 = C1*ZW*V/(HA**3)
C     U5 = ML
      U5 = C1*C2*ZW*V/(HA**4)
      PRINT 507, ZW,U2,U3,U4,U5,V
  507 FORMAT (40X,6E11.4,2X)
  502 RETURN
      END
```

SUBROUTINE TRICK 4

```
C       ZWEI ZWEI-PROTNEN-SCHRITTE
        WK = 1.E-14
        T1 = 2.+S1/HA
        T2 = 2.*C1/(HA*HA)
        T3 = 1.+S1/HA+S1*S2/(HA*HA)
        T4 = C1/(HA*HA)+C1*C2/(HA**4)
        Z1 = T3*T4
        Z2 = T3+T4*CM-T4*CL
        Z3 = CL
        ZW = (-Z2+SQRTF(Z2*Z2+4."Z1*Z3))/(2.*Z1)
        V = CM/(1.+ZW*T4)
        S = ZW*T1+2.*V+ZW*V*T2
        OHMI = EQ*(1.-(S-WK/HA+HA)/(2.*(CL+CM)))
        DELTA = OH(J) - OHMI
        IF (SENSE SWITCH 2) 503,502
  503 U2 = S1*ZW/HA
        U3 = U2*S2/HA
C       U4 = H2ML
        U4 = C1*ZW*V/(HA*HA)
C       U5 = ML
        U5 = C1*C2*ZW*V/(HA**4)
C       U9 = CL
        PRINT 507, ZW,U2,U3,U4,U5,V,U9
  507 FORMAT (30X,6E10.3,5X,E10.3)
  502 RETURN
        END
```

SUBROUTINE TRICK 5

```
C       VIER EINZELNE SCHRITTE
        WK = 1.E-14
        T1 = 2.+S1/HA
        T2 = 3.*C1/HA+2.*C1*C2/(HA*HA)+C1*C2*C3/(HA**3)
        T3 = 1.+S1/HA+S1*S2/(HA*HA)
        T4 = C1/HA+C1*C2/(HA*HA)+C1*C2*C3/(HA**3)+C1*C2*C3*C4,'
      1(HA**4)
        Z1 = T3*T4
        Z2 = T3+T4*CM-T4*CL
        Z3 = CL
        ZW = (-Z2+SQRTF(Z2*Z2+4.*Z1*Z3))/(2.*Z1)
        V = CM/(ZW*T4+1.)
        S = ZW*T1+2.*V+ZW*V*T2
        OHMI = EQ*(1.-(S+HA-WK/HA)/(2.*(CL+CM)))
        DELTA = OH(J) - OHMI
        IF (SENSE SWITCH 2) 503, 502
C       H4L = ZW
C       H3L = U2
  503 U2 = S1*ZW/HA
C       H2L = U3
        U3 = U2*S2/HA
C       H3ML = U4
```

```
      U4 = C1*ZW*V/HA
C     H2ML = U5
      U5 = C2*U4/HA
C     HML = U6
      U6 = C3*U5/HA
C     ML = U7
      U7 = C4*U6/HA
C     M = V
C     U9 = CL
      U9 = U2+U3+U4+U5+U6+U7+ZW
      PRINT 507,ZW,U2,U3,U4,U5,U6,U7,V,U9
  507 FORMAT (30X,8E9.2,3X,E9.2)
  502 RETURN
      END
```

SUBROUTINE TRICK 6

```
C     PROGRAMM FUER ZWEI BETA-WERTE DER AMINOLIGANDEN
      WK = 1.E-14
      T1 = C1/HA
      T2 = C1/HA+C2/(HA*HA)
      Z1 = T2
      Z2 = 1.+T2*CM-T2*CL
      Z3 = -CL
      ZW = (-Z2+SQURTF(Z2*Z2-4.*Z1*Z3))/(2.*Z1)
      V = CM/(1.+ZW*T2)
      S = 2.*V+ZW*V*T1
      OHMI = EQ*(1.-(S+HA-WK/HA)/(2.*CM))
      DELTA = OH(J) - OHMI
      IF (SENSE SWITCH 2) 503,502
C     H2L = ZW
C     HML = U1
  503 U1 = C1*ZW*V/HA
C     ML = U2
      U2 = C2*ZW*V/(HA*HA)
C     M = V
      PRINT 507, ZW,U1,U2,V
  507 FORMAT (40X,4E10.3)
  502 RETURN
      END
```

SUBROUTINE TRICK 7

```
C     ZWEIPROTONENSCHRITT BEIM AMINOLIGAND
      WK = 1.E-14
      Z1 = C1/(HA*HA)
      Z2 = 1.+Z1*CM-Z1*CL
      Z3 = -CL
      ZW = (-Z2+SQRTF(Z2*Z2-4.*Z13Z3))/(2.*Z1)
      V = CM/ (1.+ZW*Z1)
      S = 2.*V
      OHMI = EQ*(1.-(S+HA-WK/HA)/(2.*CM))
      DELTA = OH(J) - OHMI
      RETURN / END
```

Literaturverzeichnis

(1) A. Zuberbühler, Diss. Basel 1965
(2) R. A. Griesser, Diss. Basel 1967
(3) R. E. Bänninger, Diss. Basel 1967
(4) G. Schetty & H. Ackermann, Angew. Chem. 70 222 (1958)
(5) G. Schetty, Helv. 45 1095 (1962)
(6) G. Schetty, Helv. 48 1042 (1965)
(7) G. Schetty, Helv. 49 461 (1966)
(8) G. Schetty, Helv. 50 1039 (1967)
(9) G. & M. Macarovici, Chem. Abstr. 43 3803 h
(10) H. Fierz, Helv. 12 663 (1929)
(11) F. Galdi et al., Il Farmaco, 14 751 (1959)
(12) D. Baconi, J. Am. Chem. Soc. 75 4334 (1953)
(13) J. Bjerrum, Metal amine formation in aqueous solution Haase and Sons, Kopenhagen 1957
(14) J. Bjerrum, Chem. Rev. 46 381 (1950)
(15) I. Leden, Z. phys. Chem. 188 A 160 (1941)
(16) J. C. Sullivan & J. C. Hindman, J. Am. Chem. Soc. 74 6091 (1952)
(17) G. Schwarzenbach, Helv. 33 947 (1950)
(18) G. Dauphin & A. Kergomard, Bull. Soc. France 486 (1961)
(19) D. McCrachen, A Guide to Fortran Programming Wiley and Sons, N.Y. 1961
(20) G. Schwarzenbach & R. Sulzberger, Helv. 26 453 (1943)
(21) O. Kling & H. Schläfer, Z. f. Elektrochemie 65 142 (1961)
(22) E. Merian, Helv. 43 1122 (1960)
(23) W. Bull, S. Maden & J. Willis, Inorg. Chem. 2 303 (1963)
(24) W. Bull & R. Ziegler, Inorg. Chem. 5 689 (1966)
(25) B. Kirson & H. Sechter, Bull. Soc. France 2743 (1965)
(26) P. Datta & R. Rabin, Biochem. et Biophys. Acta 19 572(1956)
(27) A. Charaburrty et al. J. Ind. Chem.Soc. 30 185 (1953)
(28) A. Zuberbühler & S. Fallab, Helv. 50 889 (1967)

Curriculum vitae

Am 14. Juli 1940 wurde ich, Klaus Andreas Ramsteiner als Sohn des Kaufmanns Eduard Ramsteiner (gest. 1966) und seiner Ehefrau Elise, geb. Schilling, in Basel geboren. Nach 5 Jahren Primarschule in Basel und Muttenz, 3 Jahren Realschule in Muttenz und 4 Jahren Handelsschule am Kollegium in Schwyz, bestand ich im Sommer 1959 die kantonale Handelsmaturitätsprüfung.

Im Wintersemester 1959/60 immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Im Frühjahr 1963 bestand ich das 1. Vordiplom mit den Fächern Mathematik, organischer und anorganischer Chemie und im April 1964 das zweite Vordiplom mit den Fächern Experimentalphysik und Zoologie. Nach dem Diplom im Mai 1965 begann ich mit dieser Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Fallab.

Im Februar 1966 wurde mir das Stipendium der Camille und Henry Dreyfuss-Stiftung für 1966 zugesprochen. Dieser Institution sei hier für ihr Entgegenkommen bestens gedankt. Während 3 Semestern war ich Assistent im chemischen Praktikum für Mediziner. Herrn Prof. Dr. S. Fallab möchte ich an dieser Stelle für sein Wohlwollen und seine wertvolle Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank aussprechen. Herrn Dr. B. Prijs danke ich für die sorgfälltige Korrektur des Manuskriptes.

Den Herren Professoren und Dozenten E. Baumgartner, M. Brenner, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. Grob, P. Huber P. Hemmerich, Th. Kaden, W. Kuhn, P. Leepin, E. Miescher, H. Nüesch, A. Portmann, B. Prijs, T. Reichstein, H. Seiler, P. Schiess, Ch. Tamm, M. Thürkauf und R. Wizinger, deren Vorlesungen und Praktika ich im Laufe meiner Studien besuchte, sage ich an dieser Stelle meinen Dank.